



**Sónia Judite Pina
Bastos**

**Bicozedura BioAmigável – Estudo Físico-Químico de
Resíduos Industriais**





**Sónia Judite Pina
Bastos**

**Bicozedura BioAmigável – Estudo Físico-Químico de
Resíduos Industriais**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Cerâmica e do Vidro, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor António Tomás da Silva Fonseca, professor associado do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro.

Ao João Santos.
Aos meus pais e avó.

O júri

Presidente

Prof. Doutor João António Labrincha Batista

Professor associado com agregação do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro.

Vogal

Engenheiro Augusto Vaz Serra e Sousa

Administrador do Centro Tecnológico de Cerâmica e do Vidro de Coimbra.

Prof. Doutor António Tomás da Silva Fonseca

Professor associado do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro.

Agradecimentos

Em primeiro lugar quero e devo agradecer ao Sr. José Nunes do Amaral, pelas condições criadas, e pela oportunidade de realizar este trabalho em parceria, e inserido nas minhas actuais funções, na CINCA – Companhia Industrial de Cerâmica.

Quero também agradecer ao Professor Doutor António Tomás da Silva Fonseca, pelo apoio e orientação, sem os quais esta dissertação não teria sido possível.

Em particular pela exigência e rigor científicos e pela discussão de ideias, principalmente na fase final da elaboração desta tese.

Quero ainda deixar um agradecimento a todos aqueles que colaboraram no desenvolvimento deste trabalho:

- Aos técnicos do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro, Engenheira Maria Conceição da Costa, Engenheira Célia Miranda, pelo apoio durante a fase de realização experimental;

- Aos técnicos do Laboratório Cerâmico da CINCA – Fiães, Engenheira Maria Emília Jorge, pelo apoio durante a fase de realização experimental;

- A todos os meus colegas e funcionários da CINCA, que me apoiaram e contribuíram para a realização deste trabalho.

- À Professora Doutora Maria Margarida Tavares Lopes de Almeida e ao Professor Doutor João António Labrincha Batista, pelo incentivo.

- Ao meu namorado, João Santos, à minha mãe Judite Pina, e ao meu pai, António Bastos por toda a colaboração, apoio e incentivo durante a elaboração desta dissertação.

Palavras-chave

Azulejos de Revestimento, Pastas Cerâmicas Dolomíticas, Reciclagem, Resíduos.

Resumo

O presente trabalho foca a valorização dos resíduos de produção do processo industrial por bicozedura rápida de revestimentos cerâmicos. Todas as matérias-primas e resíduos foram caracterizados do ponto de vista físico-químico, o que passou a constituir uma base de informação importante, disponível na empresa.

O ponto de partida para o estudo realizado, foi uma pasta preparada industrialmente, sem incorporação de qualquer resíduo, tendo-se avaliado o efeito da adição de cada um dos resíduos identificados como sendo susceptíveis de afectar as propriedades dos produtos intermédios e finais: resíduos de tintas e vidrados separados na E.T.A.R.I., resíduos dos diluidores, resíduos de caco não-vidrado e resíduos de caco vidrado cozido. A quantidade de cada resíduo variou entre 0 e 15%, e foram avaliados os seus efeitos na expansão de prensagem, na contracção em cozido, na porosidade aberta, fechada e total, na absorção de água, na densidade aparente e na densidade real, na expansão térmica e na cor em cozido.

Os resultados mostraram que os resíduos de tintas e vidrados aumentam a resistência mecânica e a expansão térmica dos produtos cozidos, o resíduo dos diluidores afecta unicamente a cor dos produtos cozidos, os resíduos de caco cozido não-vidrado e caco cozido vidrado afectam significativamente as propriedades mecânicas dos produtos crus e dos produtos cozidos.

keywords

bi-fired wall ceramic tiles; dolomitic formulations; wastes recycling

abstract

This work reports the valorisation of ceramic wastes by direct incorporation, at an industrial scale, in dolomite-containing formulations used to produce bi-fired wall ceramic tiles. The complete characterisation of physical and chemical parameters of natural raw materials and available wastes was previously done, to better define incorporation conditions and also to depict a correct idea about fluxes and properties of materials used by the selected industrial unit.

Average generated amounts of studied wastes were determined. They include: sludge from the decoration and glazing operations; unfired crock; unglazed (chamotte) and glazed fired crock; fines from the diluting process; dry fines from the pressing step. The technological effects of distinct incorporation levels (up to 15 wt%) of each waste on the characteristics of the product, at intermediate processing levels and as final product, were evaluated in comparison to the standard (waste free) formulation, processed in similar conditions. Parameters under evaluation were: pressing expansion; firing shrinkage; porosity (open, closed and total); water absorption; real and apparent density; bending strength; thermal expansion; and colour.

Results show that the admissible incorporation levels of all rejects are enough to permit their internal complete consumption, without creating significant changes on processing conditions and on the final characteristics of the product.

Índice

Capítulo 1 – Introdução	1
1.1 Enquadramento Geral	3
1.1.1 Produção de Resíduos – Situação Actual	3
1.1.2 Conceito de Resíduo	5
1.1.3 Política de Gestão de Resíduos e Conceito de Sustentabilidade	6
1.2 Posicionamento da Indústria Cerâmica	13
1.3 Reutilização de Resíduos Industriais como Inovação de Produto e Processo	23
1.4 Resíduos utilizados neste estudo: Identificação e Quantificação	26
1.5 Componentes Base da Pasta Cerâmica: Suas Funções e Características	30
1.6 Plano Geral do trabalho	33
 Capítulo 2 – Técnicas e Procedimentos Experimentais	 37
2.1 Procedimento experimental	42
2.1.1 Recolha e preparação de resíduos	42
2.1.2 Técnicas de caracterização das matérias-primas	45
2.1.2.1 Caracterização química	46
2.1.2.2 Caracterização cristalográfica	46
2.1.2.3 Caracterização térmica	47

2.1.3 Preparação de Pastas cerâmicas com adição de diferentes percentagens de resíduos industriais.	49
2.1.3.1 Procedimento Experimental	49
2.1.3.2 Caracterização Física	52
2.1.3.3 Caracterização Térmica	53
Capítulo 3 – Apresentação e Discussão de Resultados	55
3.1 Resultados Experimentais	58
3.1.1 Matérias-Primas	58
3.1.1.1 Argilas	58
3.1.1.2 Areia	59
3.1.1.3 Dolomite	60
3.1.1.4 Caulinos	62
3.1.2 Resíduos de produção Industrial	65
3.1.2.1 Resíduos de tintas e vidrados	65
3.1.2.2 Resíduos da peneiração da pasta dos diluidores	69
3.1.2.3 Caco Cozido	72
3.1.2.4 Caco Cozido Vidrado	75
3.1.2.5 Areias das Lavagens da Preparação de Pastas	77
3.1.2.6 Resíduos do Sistema de Despoeiramento	80
3.1.2.7 Resíduos de Rectificação de Revestimento	82
3.1.2.8 Resíduos de Rectificação de Pavimento	85
3.1.3 Pó Atomizado – Pasta 0	87

3.1.4 Pastas cerâmicas com adição de diferentes percentagens de resíduos industriais.	89
3.1.4.1 Resíduos de Tintas e Vidros	89
3.1.4.2 Resíduo de Peneiração da Pasta dos Diluidores	96
3.1.4.3 Caco Cozido	104
3.1.4.4 Caco Cozido Vidrado	111
Capitulo 4 – Conclusões Gerais, Medidas Correctivas e Sugestões para Trabalhos Futuros	117
4.1 Conclusões	119
4.2 Medidas Correctivas	121
4.3 Sugestões para trabalhos futuros	123
5. Bibliografia	125
6. Anexos	133
Anexo 1 – Procedimentos de trabalho laboratorial / semi-industrial	135
Anexo 2 – Análise químicas ACMELAB	175
Anexo 3 – Análises de raio X	181
Anexo 4 – Análise térmica gravimétrica	191
Anexo 5 – Resultados experimentais de expansão de prensagem, contracção verde-cozido e expansão final	195
Anexo 6 – Análise clorimétrica	197

Anexo 7 – Ensaios de resistência mecânica em cru e cozido	199
Anexo 8 – Ensaios de determinação do índice de absorção de água	201
Anexo 9 – Resultados experimentais dos ensaios de determinação de densidade aparente em cru e cozido	203
Anexo 10 – Coeficiente de dilatação térmico linear	205
Anexo 11 – Resultados experimentais dos ensaios de determinação de densidade	207

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Fases do ciclo de vida de um material cerâmico.
Figura 2	Etapas do processo de fabrico do material cerâmico produzido por bicozedura rápida.
Figura 3	Quantidade de resíduos por distrito em 2001.
Figura 4	Distribuição em peso dos resíduos obtidos no processo de produção de revestimentos cerâmicos por bicozedura rápida na unidade de produção da CINCA – Mealhada, durante o ano de 2007.
Figura 5	Fluxograma de identificação da origem dos resíduos gerados nas diferentes etapas de produção por bicozedura rápida.
Figura 6	Fluxograma de funcionamento da estação de tratamento de águas residuais (E.T.A.R.I.).
Figura 7	Sistema de reciclagem de resíduos da unidade de rectificação da Unidade de Produção da CINCA – Mealhada.
Figura 8	Curva de cozedura (Temperatura vs Espaço).
Figura 9	Curva de cozedura (Tempertaura vs Tempo).
Figura 10	Difractograma de Rx realizado a amostra de dolomite.
Figura 11	Difractograma de Rx realizado a amostra do caulino 1.
Figura 12	Difractograma de Rx realizado a amostra do caulino 2.
Figura 13	Difractograma de Rx realizado a amostra do resíduo de tintas e vidrados.
Figura 14	ATD e ATG do resíduo de tintas e vidrados.
Figura 15	Difractograma de Rx realizado a amostra do resíduo dos diluidores.

Figura 16	ATD e ATG do resíduo dos diluidores.
Figura 17	Difractograma de Rx realizado a amostra do resíduo caco cozido.
Figura 18	Difractograma de Rx realizado a amostra do caco cozido vidrado.
Figura 19	Difractograma de Rx realizado a amostra de areias da secção de preparação de pastas.
Figura 20	Análises térmicas diferencial e gravimétrica do resíduo de areias da secção de preparação de pastas.
Figura 21	Difractograma de Rx realizado a amostra de resíduo de despoeiramento.
Figura 22	ATD e ATG do resíduo de despoeiramento.
Figura 23	Difractograma de Rx realizado a amostra de resíduo de rectificação de revestimento.
Figura 24	Difractograma de Rx realizado a amostra de resíduo de rectificação de pavimento.
Figura 25	Difractograma de Rx realizado a amostra do granulado atomizado da pasta 0.
Figura 26	Análise térmica diferencial e gravimétrica da amostra de pó atomizado resultante da pasta 0.
Figura 27	Efeito da adição de resíduo de tintas e vidrados na expansão de prensagem, na retracção verde-cozido e na expansão final: EP-expansão de prensagem, EF-expansão final, Cv-c – Contracção verde-cozido.
Figura 28	Relação entre a percentagem de resíduo de tintas e vidrados adicionada e o módulo de ruptura do material cru e cozido.

Figura 29	Evolução da densificação do produto cozido com a quantidade de resíduo de tintas e vidrados.
Figura 30	Variação da porosidade e do IAA do produto cozido, em função da quantidade de resíduo de tintas e vidrados.
Figura 31	Efeito da quantidade de resíduo de tintas e vidrados na densidade real e densidade aparentes do material seco e cozido.
Figura 32	Relação entre a expansão térmica da pasta cozida e a quantidade de resíduo de tintas e vidrados.
Figura 33	Variação da resistência mecânica do material cozido em função da quantidade de resíduo de tintas e vidrados e da densidade aparente do material seco.
Figura 34	Efeito da adição de resíduo dos diluidores na expansão de prensagem, na retracção verde-cozido e na expansão final.
Figura 35	Relação entre a percentagem de resíduo de tintas e vidrados adicionada e o módulo de ruptura do material cru e cozido.
Figura 36	Variação da densificação do produto cozido com a quantidade de resíduo dos diluidores.
Figura 37	Variação da porosidade e do IAA do produto cozido, em função da quantidade de resíduo dos diluidores.
Figura 38	Variação da densidade real do material cozido e densidade aparente do material seco e do material cozido com a quantidade de resíduo dos diluidores.
Figura 39	Relação entre a expansão térmica da pasta cozida e a quantidade de resíduo dos diluidores.
Figura 40	Variação da resistência mecânica do material cozido em função da quantidade de resíduo de tintas e vidrados e da densidade aparente do material seco.

Figura 41	Efeito da adição de resíduo caco-não-vidrado na expansão de prensagem, na retracção verde-cozido e na expansão final.
Figura 42	Relação entre a percentagem de resíduo de caco não-vidrado adicionada e o módulo de ruptura do material cru e cozido.
Figura 43	Variação da densificação do produto cozido com a quantidade de resíduo de caco não-vidrado.
Figura 44	Variação da densidade real do material cozido e densidade aparente do material seco e do material cozido com a quantidade de resíduo caco não-vidrado.
Figura 45	Variação da porosidade e do IAA do produto cozido, em função da quantidade de caco não-vidrado.
Figura 46	Relação entre a expansão térmica da pasta cozida e a quantidade de resíduo de caco não-vidrado.
Figura 47	Variação da resistência mecânica do material cozido em função da quantidade de resíduo de caco não-vidrado e da densidade aparente do material seco.
Figura 48	Efeito da adição de resíduo de caco vidrado cozido na expansão de prensagem, na retracção verde-cozido e na expansão final.
Figura 49	Relação entre a percentagem de resíduo de caco vidrado cozido adicionada e os módulos de ruptura do material cru e cozido.
Figura 50	Variação da densificação do produto cozido com a quantidade de resíduo de caco vidrado cozido.
Figura 51	Variação da porosidade e do IAA do produto cozido, em função da quantidade de caco vidrado cozido.

- Figura 52 Variação da densidade real do material cozido e densidade aparente do material seco e do material cozido com a quantidade de resíduo caco vidrado cozido.
- Figura 53 Relação entre a expansão térmica da pasta cozida e a quantidade de resíduo de caco vidrado cozido.
- Figura 54 Variação da resistência mecânica do material cozido, em função da quantidade de resíduo de caco vidrado cozido e da densidade aparente do material seco.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Instrumentos internacionais envolvidos na política de resíduos.
Tabela 2	Documentos elaborados pela EU para a política de gestão de resíduos.
Tabela 3	Instrumentos nacionais para a política de gestão de resíduos.
Tabela 4	Resíduos com produção generalizada na indústria cerâmica e respectivo código LER.
Tabela 5	Factores específicos de produção de resíduos na indústria cerâmica.
Tabela 6	Origem, natureza, quantidade e custos de entrega dos resíduos.
Tabela 7	Destino e custo de reciclagem dos resíduos gerados durante o ano de 2007.
Tabela 8	Parâmetros de moagem dos resíduos de produção.
Tabela 9	Técnicas e equipamentos utilizados na caracterização das matérias-primas e resíduos de produção.
Tabela 10	Parâmetros das pastas prontas para atomização.
Tabela 11	Composição química dos 5 barros que compõem a pasta cerâmica.
Tabela 12	Composição química das areias da pasta cerâmica.
Tabela 13	Análise química da dolomite.
Tabela 14	Composição química dos caulinos da pasta cerâmica.
Tabela 15	Composição química dos resíduos E.T.A.R.I. (CINCA) e intervalo de valores habituais.

Tabela 16	Composição química do resíduo dos diluidores.
Tabela 17	Composição química do caco cozido.
Tabela 18	Composição química do caco cozido vidrado.
Tabela 19	Composição química do resíduo das areias das lavagens da secção de preparação de pastas e do pó atomizado de produção.
Tabela 20	Composição química do resíduo de despoeiramento e o pó atomizado (pasta 0).
Tabela 21	Composição química do resíduo de rectificação de revestimento e caco cozido vidrado.
Tabela 22	Composição química do resíduo de rectificação de revestimento e caco cozido vidrado.

LISTA DE SIMBOLOS

%	Porcentagem
\approx	Aproximadamente
λ	Comprimento de onda
rpm	Rotações por minuto
d	Densidade real
d _a	Densidade aparente
P	Pressão
D _{hkl}	Distância entre planos atômicos da mesma natureza
θ	Ângulo de incidência
ΔT	Diferença de temperaturas
T	Temperatura
T _{máx}	Temperatura máxima
α	Polimorfo de baixa temperatura do quartzo
β	Polimorfo de alta temperatura do quartzo

LISTA DE ABREVIATURAS

CINCA	Companhia Industrial de Cerâmica
OMS	Organização Mundial de Saúde
LER	Lista Europeia de Resíduos
PERSU	Plano Estratégico de Resíduos Sólidos Urbanos
PESGRI	Plano Estratégico de Gestão de Resíduos Industriais
PERH	Plano Estratégico de Gestão de Resíduos Hospitalares
PERAGRI	Plano Estratégico de Gestão de Resíduos Agrícolas
PNAPRI	Plano Nacional de Prevenção de Resíduos Industriais
E.T.A.R.I.	Estação de Tratamento de Águas Residuais Industriais
C.T.C.V.	Centro Tecnológico de Cerâmica e Vidro
EN	Norma Europeia
INE	Instituto Nacional de Estatística
IR	Instituto de Resíduos
OCDE	Organização para a cooperação e desenvolvimento económico
DRx	Difracção de raios x
ATD	Análise Térmica Diferencial
ATG	Análise Térmica Gravimétrica
ACMELAB	Analytical Laboratories LTd
ICP	Inductively Coupled Plasma
CMC	Carboxil Metil Celulose
EF	Expansão final
EP	Expansão de prensagem

Cv-c	Contração verde-cozido.
MR	Modulo de ruptura
Ptotal	Porosidade total
Paberta	Porosidade aberta
Pfechada	Porosidade fechada
IAA	Índice de absorção de água
Dreal	Densidade real
Dapseco	Densidade aparente em seco
Dapcoz	Densidade aparente em cozido
CET	Coeficiente de expansão térmica linear

CAPÍTULO 1

Introdução

Neste capítulo, apresenta-se o enquadramento geral da produção de resíduos industriais, o problema do aumento da sua produção e a viabilidade de reciclagem.

Pretende-se precisar o conceito de resíduo industrial e apresentar algumas das políticas nacionais e internacionais relativas à gestão de resíduos.

Pretende-se, também, posicionar a indústria cerâmica no enquadramento geral da produção de resíduos industriais e adaptar o conceito de sustentabilidade.

Finalmente, identificam-se e quantificam-se os resíduos industriais típicos da indústria cerâmica de pavimento e revestimento que vão ser alvo de estudo neste trabalho, bem como as matérias-primas usadas na composição base da pasta cerâmica, as suas funções e características.

1.1. Enquadramento Geral

1.1.1 Produção de Resíduos: Situação Actual

Ao longo da sua existência, o homem sempre utilizou os recursos naturais disponíveis e gerou resíduos, com pouca ou nenhuma preocupação, já que os recursos eram abundantes e a natureza aceitava passivamente os resíduos gerados. A partir do século XVIII, com o surgimento da revolução industrial, os países consolidaram as suas bases técnicas e sociais, cujo objectivo era o crescimento económico a curto prazo, mediante a utilização de novos processos produtivos e a exploração intensiva das fontes de energia e de matérias-primas, então consideradas inesgotáveis.

Este modelo de desenvolvimento gerou impressionantes fontes de riqueza económica e de bem-estar material, mas trouxe consigo grandes problemas sociais e ambientais, e entre estes, os relacionados com a produção de resíduos assumiram uma importância particular.

A estratégia das empresas em obter melhorias de desempenho ambiental está inserida na sua função social, porque para além de atender à vontade dos seus clientes, também procura melhorar o seu relacionamento com as entidades sobre

as quais recaem as funções de preservação e fiscalização ambiental e com a sociedade em geral.

Esta é já uma grande preocupação nos países desenvolvidos. Contudo, respeitar apenas os padrões mínimos expressos na legislação ambiental já não é considerado suficiente para manter vantagens competitivas. É nesta perspectiva que a reutilização de diversos tipos de resíduos assume uma importância relevante e é também nesta perspectiva que o conceito de fábrica fechada assume importância crescente e sensibiliza cada vez mais as entidades oficiais, as empresas e os cidadãos.

No entanto, uma fracção significativa de resíduos industriais não é directamente reciclável e/ou reutilizável. Existem condicionantes de ordem legal, de fiscalização e de imagem das empresas que pesam na decisão sobre o destino final dos resíduos. Tradicionalmente, os resíduos têm sido depositados em aterros sanitários, com efeitos ao nível de custos de transporte e deposição, bem como os consequentes problemas de capacidade, lixiviações e emissões gasosas que este tipo de solução implica. Estamos perante um assunto de saúde pública, em que a própria Organização Mundial de Saúde (OMS) estabelece limites sobre os efeitos do ambiente na saúde. É, portanto, essencial conhecer os efeitos positivos e negativos dos factores ambientais na saúde pública.

Segundo a OMS, «Todos os estados membros deveriam ter controlado eficazmente os riscos para a saúde pública causados pelos resíduos sólidos e perigosos e pela poluição do solo», e mais recentemente refere que o controlo da poluição deve gradualmente ser substituído pela prevenção ^[1].

A esperança de vida tem vindo a aumentar de modo consistente, desde meados do século passado. Contudo, a incidência de doenças induzidas por problemas ambientais e de desenvolvimento tem vindo a aumentar de modo preocupante. A qualidade do ar, da água, do solo e dos alimentos afecta o bem-estar e a saúde da população em geral.

Os dados apresentados pela Comissão Europeia em Junho de 2003 na “Estratégia Europeia de Ambiente e Saúde” são preocupantes.

Estima-se que nos países industrializados 20% das doenças registadas sejam imputáveis a factores ambientais, havendo um aumento significativo de casos do foro respiratório e alérgico. ^[2]

Actualmente, a maior parte dos países não controla a eliminação/produção de resíduos, sendo escassos os dados publicados, bem como os que se referem aos seus efeitos sobre a saúde.

A crescente consciencialização e a maior exigência em termos de leis e regulamentos comunitários, adoptadas a nível nacional na sequência da adesão à União Europeia, obrigam a algum esforço, no sentido de controlar esta questão.

A política de resíduos assenta em objectivos e estratégias que visam garantir a preservação dos recursos naturais e a minimização dos impactes negativos sobre a saúde pública e o ambiente.

1.1.2 Conceito de Resíduo

Nos termos previstos no Decreto-lei nº.239/97, de 9 de Setembro e em conformidade com a Lista de Resíduos da União Europeia (LER) ^[2], *resíduo* é toda e qualquer substância ou objecto de que o produtor se desfaz ou tem intenção de se desfazer.

A lei Espanhola 10/98 de 24 de Abril, no ponto 3, define resíduo como: “Qualquer substância ou objecto pertencente a alguma das categorias que constam no anexo desta lei, no qual o seu produtor se desfaça ou tenha intenção e/ou obrigação de se desfazer” ^[3]. Segundo o Instituto de Tecnologia Cerâmica (ITC) – Espanha, resíduo industrial define-se como produto derivado de um processo de fabrico, transformação, utilização, consumo e/ou limpeza, cujo produtor destina ao abandono, ou do qual o produtor tenha necessidade de desfazer-se. A reutilização e/ou reincorporação de resíduos é definida como a utilização de um produto usado para o mesmo fim para o qual foi desenhado originalmente. O “ITC-Espanha” considera expressamente a reutilização como um processo concreto de valorização ^[3].

A definição de resíduo, em certas ocasiões, poderá ser objecto de reflexão e interpretação legal, caso seja necessário, uma vez que o conceito de desfazer, ou

ter obrigação, ou necessidade de se desfazer de algo, pode, em certas situações, não ser claro, ou então dar lugar a interpretações diferentes ^[3]. A norma aplicada aos resíduos gerados na indústria depende do seu tipo e categoria, pelo que se deve conhecer qual a natureza e características dos resíduos gerados em cada indústria.

Como se vê, não tem sido fácil precisar os conceitos e aplicá-los na prática. Na nossa interpretação, e face às definições que a legislação estabelece, os atributos que permitem rotular determinado material como resíduo são a *não-utilidade* – o produtor tem necessidade de desfazer-se porque lhe não é útil, não o sendo também para terceiros - e o *não-valor* – o produtor paga para se desfazer dele (o seu valor é negativo). Estas duas características deverão estar presentes simultaneamente num mesmo produto, para que o mesmo possa ser considerado um resíduo. Na falta de uma delas, o resíduo deixa de o ser, passando a subproduto/matéria-prima: tem valor se tiver procura e terá procura se tiver utilidade. Por exemplo, a microsilica – sílica amorfa – que foi considerada, durante muito tempo, um resíduo das indústrias de silício e ferro-silício, passou a ser considerado um sub-produto daquelas indústrias, após se concluir que a sua incorporação em betões lhes conferia particulares propriedades. Mas esta transformação só foi possível devido à actividade de I&D desenvolvida em torno dos betões impermeáveis. Mas este traço – intervenção da ciência e da tecnologia – é também uma característica da nova relação entre a actividade industrial e o meio ambiente, que permite, muitas vezes, obter ganhos significativos na eficiência dos factores de produção.

1.1.3 Política de Gestão de Resíduos e Conceito de Sustentabilidade

A estratégia de gestão de resíduos e o seu tratamento está em adoptar uma política de produto integrada, que visa abranger todo o ciclo de vida do produto, incluindo o seu destino final.

É na prevenção da produção de resíduos que reside o êxito. A aposta deverá ser feita no desenvolvimento de tecnologias de prevenção.

A hierarquização das acções de gestão de resíduos deverá passar por opções que contemplem:

1. Prevenção na origem;
2. Redução na origem – através de alterações nas práticas e/ou processos de fabrico;
3. Reciclagem – processamento dos materiais de modo a serem de novo aplicados no mesmo fim ou noutros processos;
4. Valorização dos resíduos – utilização dos resíduos para produção de energia com recuperação de calor;
5. Tratamento – pode englobar várias tipologias de tratamento que consistem em processos físicos, químicos, biológicos e de estabilização/solidificação e vitrificação;
6. Deposição final – introdução controlada de resíduos em locais adequados e controlados em termos de lixiviação e emissões gasosas.

O conceito de sustentabilidade na indústria cerâmica surgiu na década de 60, e adquiriu um novo impulso e reforço com a publicação de “Limits to Grow” (Denis e Donella Meadows) ^[4] em 1972. Posteriormente “Beyond the limits” dos mesmos autores ^[5], de 1992, refere que se o modelo de desenvolvimento não se alterar, os limites de crescimento da terra serão atingidos em 100 anos, iniciando-se um processo de regressão, tornando a vida insustentável, e até lá a degradação será proporcional e em correlação directa com a degradação das condições ambientais, dado que qualquer forma de desenvolvimento económico e/ou social, interage com a biosfera, o solo e a atmosfera, nos quais se desenvolvem os seres vivos. Assim, a harmonização entre o ambiente e desenvolvimento tornou-se um factor incontornável em qualquer análise e modelo da sociedade futura.

A integração numa actividade produtiva de procedimentos (tabela 1 a 3) que salvaguardem as condições ambientais e sociais é possível e desejável, já que garante condições para um desenvolvimento com perspectivas de futuro.

O conceito de Desenvolvimento Sustentável surge em 1987, introduzido pelas Nações Unidas, através da Comissão Mundial para o Ambiente e Desenvolvimento, no seu relatório Brundtland: “Our Common Future”, definido como:

“Desenvolvimento sustentável, é aquele que permite satisfazer as necessidades das gerações actuais sem comprometer a possibilidade de as futuras gerações satisfazerem as suas próprias necessidades”.

Tabela 1 – Instrumentos Internacionais envolvidos na política de resíduos (Dados publicados em: “Impactes ambientais e Comércio de Emissões – Indústria cerâmica: Um caso de estudo” [2]).

Ação	Data	Conteúdo
Convenção de Basileia	Março de 1989	Controlar, a nível internacional, os movimentos transfronteiriços de resíduos perigosos e de outros resíduos, estabelecendo as normas para esses movimentos, de forma a assegurar a segurança ambiental e da saúde humana, quer em termos de transporte, quer em termos de produção e gestão destes resíduos, promovendo também a transferência de tecnologia relativa à gestão segura de resíduos produzidos localmente.
Conferência de Estocolmo	1972	Subordinada ao tema “Human Enviroment”, que originou a “Declaração de Estocolmo para o ambiente relacionado com o homem” e que faz parte da constituição das Nações Unidas, reforça a necessidade de um planeamento racional de recursos.
Conferência do Rio	1992	Conferência das Nações Unidas sobre ambiente e desenvolvimento (CNUAD) - Cimeira da Terra.
Cimeira Social de Copenhaga	1995	Foi integrada a vertente social como terceiro pilar do conceito de desenvolvimento sustentável.
Declaração do milénio	2000	Documento das Nações Unidas, em que são reafirmados os princípios da dignidade humana, igualdade e equidade a nível global, estabelecendo metas concretas (“millenium development goals”).

Cont.

Convenção de Estocolmo	Maio de 2001	Relativa aos poluentes orgânicos persistentes (POPs), reconhecendo que são muito perigosos para a saúde humana e o ambiente, devendo as suas emissões ser reduzidas o mais possível e/ou eliminadas.
Conselho Europeu de Barcelona	2002	Faz a segunda avaliação anual da Estratégia de Lisboa, baseada num relatório de indicadores que inclui pela primeira vez indicadores ambientais
Cimeira Mundial sobre desenvolvimento Sustentável de Joanesburgo	2002	Foi reforçado o desenvolvimento sustentável como um tema central da agenda internacional. Ficou reafirmada a necessidade de implementar estratégias nacionais para o desenvolvimento sustentável na década 2005/2015.

A legislação Internacional, Europeia e Nacional contempla um conjunto de diplomas e normas que abrangem as diferentes tipologias de resíduos. Nas tabelas 1 a 3 apresentam-se os instrumentos internacionais, europeus e nacionais, envolvidos nos últimos anos na política de resíduos. Desde cedo que a União Europeia se preocupou com esta gestão, tendo elaborado uma série de documentos sobre o tema (tabela 2). O primeiro programa nacional de gestão estabelece o regime geral da gestão de resíduos, nomeadamente a sua recolha, transporte, armazenagem, tratamento, valorização, eliminação e a obrigatoriedade do registo dos resíduos e da sua apresentação anual pelos respectivos produtores (tabela 3).

Outros instrumentos nacionais, não mencionados na tabela 3, também relevantes, foram elaborados com vista à melhoria da gestão de resíduos específicos, com o objectivo de reduzir o impacto ambiental associados às instalações de recolha e tratamento de resíduos industriais.

Tabela 2 – Documentos elaborados pela EU para a política de gestão de resíduos. (Dados publicados em: “Impactes ambientais e Comércio de Emissões – Indústria cerâmica: Um caso de estudo” [2]).

Acção	Data	Conteúdo
Directiva de Resíduos	Directiva nº.91/156/CEE, de 18 de Março	<p>Impõem as medidas necessárias para garantir o aproveitamento ou eliminação dos resíduos sem pôr em perigo a saúde humana ou agredir o ambiente. A comissão elaborou uma lista de resíduos pertencentes às categorias da directiva em questão. Esta lista é analisada periodicamente e foi constituída uma rede adequada de instalações de eliminação, tendo em conta as melhores tecnologias disponíveis se estabelecendo planos de gestão de resíduos.</p> <p>Esta directiva defende que, em conformidade com o principio do poluidor-pagador, os custos da eliminação dos resíduos devem ser suportados por:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Detentor que entrega os resíduos a um serviço de recolha; - Detentores anteriores ou; - Produtor do produto gerador dos resíduos.
Directiva Óleos Usados	Directiva nº.87/101/CEE, de 22 de Dezembro	Estipula as responsabilidades dos estados-membros relativamente à recolha e eliminação de óleos usados, devendo dar-se preferência à sua reutilização.
Directiva Resíduos Perigosos	Directiva nº.94/31/CE	Define o quadro de gestão deste tipo de resíduos.
Regulamento Comunitário	Nº.259/93 de 1 de Fevereiro	Estabelece um sistema de fiscalização e controlo aplicável a todos os movimentos de resíduos à entrada, no interior e à saída da Comunidade.
Directiva Incineração de resíduos perigosos	Directiva nº. 94/67/CE, de 16 de Dezembro	Tem por objectivo prevenir e atenuar as consequências para o ambiente da incineração de resíduos perigosos, bem como os riscos que envolve para a saúde pública.

Cont.

Directiva Deposição de Resíduos em aterro	Directiva nº.99/31/CE de 26 de Abril	<p>Criada com o intuito de evitar e reduzir os efeitos negativos sobre o ambiente da deposição de resíduos em aterro, impondo requisitos técnicos estritos aplicáveis aos resíduos e aos aterros. Esta directiva estipula, entre outras medidas, que a quantidade de material biodegradável a seguir para aterro no ano de 2016 deverá ser reduzida em 35% relativamente aos níveis de 1995.</p> <p>Tem por objectivo prevenir e reduzir ao mínimo os efeitos negativos no ambiente, em especial a poluição os riscos associados à saúde humana resultantes da incineração e co-incineração de resíduos. São assim impostas condições de funcionamento e requisitos técnicos, estabelecendo valores-limite de emissão (VLE) para as instalações de incineração e co-incineração de resíduos na comunidade e também a observância de requisitos da Directiva Resíduos.</p>
Directiva Incineração e co- incineração de resíduos	Directiva nº.2000/76/CE, de 4 de Dezembro	
Decisão da Comissão	Nº.2001/118/CE de 16 de Janeiro	
Decisão da Comissão	Nº.2001/119/CE, de 22 de Janeiro	Adoptam a Lista Europeia de Resíduos (LER) e as características de perigosidade atribuíveis aos resíduos.
Decisão da Comissão	Nº.2001/573/CE de 23 de Julho	
Directiva	Nº.94/62/CE de 20 de Dezembro	Estabelece metas de reutilização, reciclagem e de valorização para embalagens.
Directiva	Nº.96/59/CE, de 16 de Setembro	Estabelece as regras a que ficam sujeitas a eliminação dos PCB usados, tendo em vista a destruição total destes. Foi transportada pelo DL nº.177/99 de 23 de Julho
Directiva	Nº. 2000/53/CE, de 18 de Setembro	Para os veículos em fim de vida – VFV
Directiva	Nº. 2004/12/CE de 11 de Fevereiro	Relativa à valorização de embalagens e resíduos de embalagens, altera parcialmente a directiva 94/62/CE.

A elaboração e aplicação de um Plano Nacional de Gestão de Resíduos e o cumprimento integral dos Planos Estratégicos de Gestão de Resíduos, são medidas de políticas de ambiente, criadas sobre os princípios de Sustentabilidade, Transversalidade e Integração.

Em Portugal, foram criadas linhas estratégicas para a Gestão de Resíduos, através da elaboração de planos para as diferentes categorias:

- Plano Estratégico de Resíduos Sólidos Urbanos (PERSU)
- Plano Estratégico de Gestão de Resíduos Industriais (PESGRI)
- Plano Estratégico de Gestão de Resíduos Hospitalares (PERH)
- Plano Estratégico de Gestão de Resíduos Agrícolas (PERAGRI)

Tabela 3 – Instrumentos nacionais para a política de resíduos. (Dados recolhidos da publicação: “Impactes ambientais e Comércio de Emissões – Industria cerâmica: Um caso de estudo” [2]).

Acção	Data	Conteúdo
Decreto-lei	Nº. 310/95, de 20 de Novembro e Nº. 239/97 de 9 de Setembro	Directivas Resíduos e Resíduos perigosos – Regime geral da gestão de resíduos, nomeadamente a sua recolha, transporte, armazenagem, tratamento, valorização, eliminação e a obrigatoriedade do registo dos resíduos e da sua apresentação anual pelos respectivos produtores.
Decreto-lei	Nº.273/98 de 2 de Setembro	Transpõem para a legislação nacional a Directiva Incineração de resíduos perigosos.
Decreto-lei	Nº.152/2002 de 23 de Maio	Directiva deposição de resíduos em aterro.

O **PESGRI (Plano Estratégico de Gestão de Resíduos Industriais)**, define os princípios estratégicos a que deve obedecer a gestão de resíduos industriais, no território nacional, e tem como principais objectivos:

- Gestão sustentável dos resíduos industriais:
 - Prevenção e redução da produção e da perigosidade;
 - Aumento das taxas de reutilização e de reciclagem;
 - Encerramento de lixeiras;

- Adopção da co-incineração para os resíduos perigosos e da gestão integrada para os banais;
- Em último caso a deposição em aterro sanitário.
- Protecção e valorização ambiental do território:
 - Intervenção em áreas críticas (como solos contaminados);
 - Promoção de acções de sensibilização;
 - Educação ambiental.
- Conservação da Natureza, protecção da biodiversidade e da paisagem;
- Integração do ambiente nas políticas sectoriais e de desenvolvimento local e regional.

Em Novembro de 2001, foi publicado o Plano Nacional de Prevenção de Resíduos Industriais (PNAPRI), que teve como principal objectivo reduzir a perigosidade e a quantidade de resíduos industriais, através da aplicação de medidas e tecnologias de prevenção nos processos produtivos industriais e através da mudança de atitude dos agentes económicos e dos próprios consumidores.

Decorrente da aplicação das acções preconizadas no PNAPRI, espera-se que no período 2000-2015 a quantidade e a perigosidade dos resíduos resultantes da actividade industrial em Portugal evolua para uma redução tendencial, variável de sector para sector, diminuindo ou anulando, em alguns sectores, o efeito do crescimento da poluição industrial.

1.2. Posicionamento da Indústria Cerâmica

Em Portugal, os revestimentos cerâmicos de mais antiga tradição serão os revestimentos de paredes interiores, uma constante na arquitectura portuguesa, civil e religiosa, espalhada pelo mundo a partir do século XIV e logo complementados com os revestimentos de fachadas, cuja resistência acrescida aos agentes atmosféricos os associou definitivamente a um processo, tão vantajoso dos pontos de vista técnico e económico como estético, de protecção duradoura para paredes exteriores e até para coberturas.

É uma herança da civilização árabe, que entre o século V e o XIV se desenvolveu na Península Ibérica e em que estes produtos se designavam por “al Zulaicj”, termo conotado com as pedras semipreciosas de origem mesopotâmica conhecidas como “lápiz-lazúli”. Dai resultou este legado cultural e técnico, que remonta aos tempos mais recuados da Antiguidade clássica ^[6].

Com criatividade muito própria, os Portugueses desenvolveram, diversificaram e trouxeram esse legado até aos nossos dias, tornando-o de utilização já obrigatória na arquitectura do século XXI, e levando esses produtos cerâmicos a níveis técnicos e estéticos que os tornam insubstituíveis em aplicações técnicas, supostamente requerendo materiais sofisticados, como é o caso dos materiais porosos recomendados pela bioarquitECTURA para as “casas ecológicas”, sustentáveis do ponto de vista ambiental. ^[6]

Dadas as características geológicas de Portugal, com um subsolo rico em quantidade e qualidade de matérias-primas adequadas à produção cerâmica, desenvolveu-se uma actividade industrial cerâmica diversificada, sustentada, até aos dias de hoje, nas reservas nacionais de matérias-primas.

O ciclo de vida dos produtos cerâmicos é em regra longo, tratando-se de produtos com grande durabilidade e, em muitos casos, passíveis de reciclagem.

O impacte ambiental distribui-se ao longo do ciclo de vida do material cerâmico, de acordo com etapas bem identificadas:

- **Pré-Produção** (extracção, transporte e armazenamento de matérias-primas);
- **Produção** (preparação de matérias-primas, conformação, secagem e cozedura, na instalação fabril);
- **Pós – Produção** (distribuição, instalação e demolição).

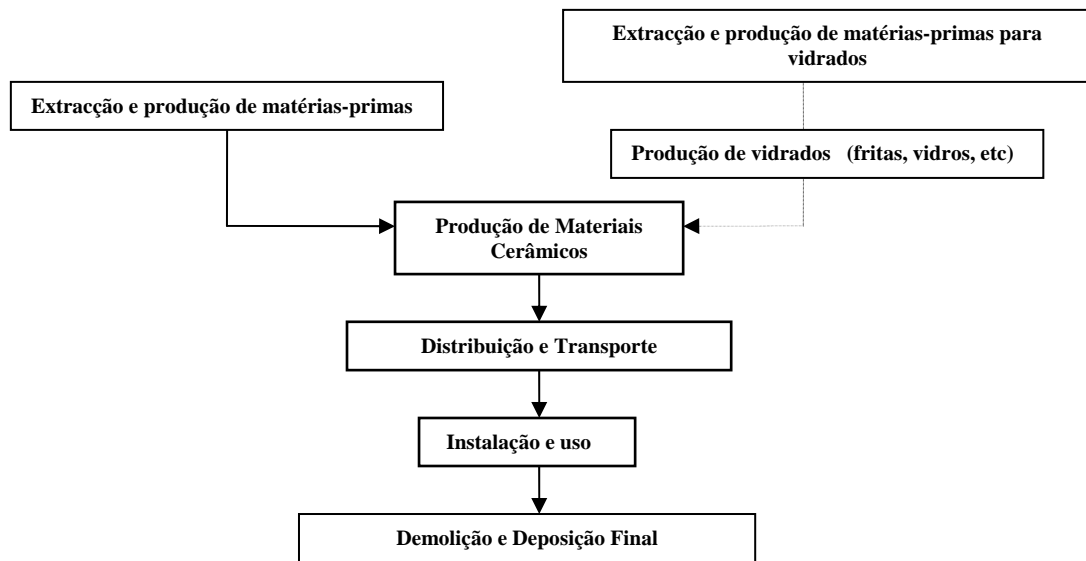


Figura 1 – Fases do ciclo de vida de um material cerâmico.

Na figura 2 mostra-se o fluxograma geral de fabrico dum produto cerâmico.

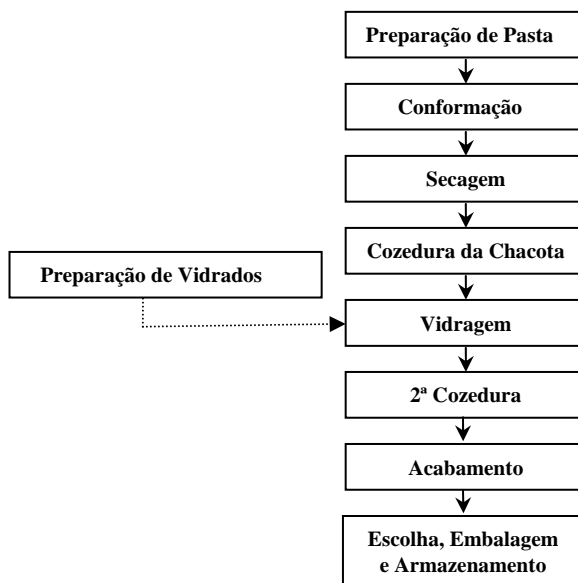


Figura 2 – Etapas do processo de fabrico do material cerâmico produzido por bicozedura rápida.

O processo de produção de produtos cerâmicos “tradicionais”, entre os quais se incluem os revestimentos cerâmicos, realiza-se em quatro ou cinco fases

distintas, consoante sejam produzidos por mono ou bicozedura, podendo existir ou não uma etapa suplementar, como a cozedura de baixo fogo ou a rectificação:

- Preparação das matérias-primas e da pasta;
- Conformação da peça;
- 1ª Cozedura;
- Aplicação de vidrado e decoração (impermeabilização da peça);
- Cozedura do vidrado (processo único na monocozedura);
- Tratamentos adicionais para conferir ao produto as propriedades finais desejadas.

O processo cerâmico inicia-se com a selecção das matérias-primas naturais para formar uma composição da pasta. São argilas, caulinos, quartzo, e carbonato de cálcio ou dolomite e, eventualmente, fundentes feldspáticos.

Neste tipo de indústria, as matérias-primas podem ser usadas tal e qual são extraídas, ou após serem submetidas a um tratamento que assegure um certo grau de homogeneidade e, desta forma, alguma constância das suas características principais, ao longo do tempo.

Uma vez realizada a primeira mistura dos diferentes componentes da pasta, esta é submetida a um processo de moagem por via húmida em moinhos de bolas descontínuos (matérias primas não argilosas) e diluição em tanques próprios para o efeito (matérias primas argilosas), ou em moinhos contínuos (moagem conjunta das matérias primas duras e plásticas). A barbotina resultante é controlada e bem homogeneizada, de forma a garantir a constância das suas propriedades.

À suspensão resultante (barbotina) é necessário retirar parte da água que foi necessária para o processo de preparação de pasta. Esta secagem é efectuada pelo processo de atomização, onde se obtém um granulado com aproximadamente 4,5-6,5% de humidade, necessária para a etapa seguinte de conformação.

A conformação das peças cruas é realizada por prensagem, em prensas hidráulicas com moldes múltiplos. A peça cerâmica, uma vez conformada, é submetida a etapa de secagem rápida, com o objectivo de eliminar a água

necessária para a conformação, procurando-se que não ocorram defeitos na peça.

Após a secagem, as peças encontram-se prontas para a 1ª cozedura, também designada por cozedura da chacota ou, apenas, chacotagem. As peças são transportadas para a entrada do forno de chacotagem por transportadores de correias, de velocidades variável, de modo a adequar-se o ritmo de descarga dos secadores e o ritmo de entrada no forno.

Depois da chacotagem, a fase que se segue é a vidragem e decoração. A vidragem consiste na aplicação de uma película ou camada de vidro na superfície da peça, e realiza-se para conferir uma série de propriedades técnicas e estéticas, tais como: impermeabilidade, facilidade de limpeza, brilho, cor, textura, resistência química e resistência mecânica.

A natureza da película de vidro é essencialmente vítrea (amorfa), embora incorporando na sua composição inicial matérias-primas cristalinas: sílica como componente fundamental (formador de rede), fundentes (alcalinos, alcalino-terrosos, óxido de zinco, óxido de chumbo, óxido de boro, etc. ...), opacificantes (silicato de zircónio, dióxido de estanho, etc...), corantes (misturas complexas de compostos de metais de transição).

Dependendo do tipo de produto, da temperatura de cozedura e dos efeitos e propriedades desejadas para o produto acabado, utilizam-se tipos variados de vidrados, cada um deles adequado ao fim pretendido. Após a etapa de vidragem e decoração, ocorre a 2ª cozedura, que serve essencialmente para consolidar o vidro e as decorações aplicadas. A cozedura dos produtos cerâmicos é uma das etapas mais importantes de todo o processo de fabrico, e dela dependem a maior parte das características do produto final: resistência mecânica, estabilidade dimensional, resistência aos agentes químicos, facilidade de limpeza, resistência ao fogo, etc.

As variáveis fundamentais a ter em conta na etapa de cozedura são o ciclo térmico (temperatura – tempo) e a atmosfera do forno, que devem adaptar-se a cada composição e tecnologia de fabrico, dependendo do produto cerâmico que se deseja obter.

A cozedura rápida de pavimentos e revestimentos cerâmicos realiza-se actualmente em fornos *monostrato* de rolos, o que permite reduzir os ciclos de cozedura para tempos inferiores a 40 minutos (em bicozedura), devido à melhoria da eficiência dos processos térmicos de transmissão de calor e à uniformidade e flexibilidade dos mesmos ^[7].

Os resíduos gerados no próprio processo produtivo, à semelhança de outros sectores industriais, constituem um aspecto ambiental relevante na indústria cerâmica, mas a grande maioria destes resíduos são inertes ou não perigosos (ver tabela 4).

Os principais resíduos sólidos inerentes ao processo de fabrico referem-se a produto não conforme em verde, em seco e em cozido. Os tipos verde e seco são incorporados a 100% no processo e não constituem resíduos, mas desperdícios, na medida em que já incorporam energia e trabalho que são perdidos. Nos pavimentos e revestimentos, acrescentam-se as lamas da E.T.A.R.I. (Estação de Tratamento de Águas Residuais Industriais), bem como os pós e as suspensões resultantes dos sistemas de despoeiramento, a seco e a húmido, respectivamente.

Os resíduos que se produzem nos processos de produção de revestimentos cerâmicos vidrados são de aproximadamente 6% em peso das matérias-primas utilizadas no processo ^[3]. No entanto, somente cerca de 10% desses resíduos podem ser tóxicos e perigosos, sendo os restantes 90% considerados resíduos inertes, como mostraremos mais à frente, quando apresentarmos os resultados da quantificação e caracterização dos resíduos produzidos na unidade da Cinca – Mealhada.

A lavagem das linhas de produção, dos equipamentos de decoração serigráfica, dos moinhos da preparação de vidrados e de outros equipamentos industriais geram efluentes líquidos, contendo materiais sólidos em suspensão.

A indústria cerâmica é um sector com fortes potencialidades para incorporação/inertização de resíduos, sendo esta uma prática crescente a nível nacional, tanto com resíduos cerâmicos como com resíduos/subprodutos de outros sectores industriais.

Tabela 4 – Resíduos com produção generalizada na Indústria cerâmica e respectivo código LER. (Dados recolhidos da publicação: “Impactes ambientais e Comércio de Emissões – Indústria cerâmica: Um caso de estudo” [2]).

Resíduos	Código LER
Cacos Cozidos	101208
Cacos Crus	101201
Lamas E.T.A.R.I.	101312
Refractário	161106
Óleos usados lubrificação	130205*
Óleos usados hidráulicos	130208*
Solventes para limpeza de peças	140603*
Embalagens de plástico	150102/200139
Embalagens de papel e cartão	200101
Partículas de Despoeiramento	101203
Lamas da fossa estanque	101213
Cinzas do gerador	101203
Areias dos fornos	101299
Borracha (correias transportadoras)	070299
Baterias	160605
Sucata	200140
Material filtrante/absorventes desperdícios	150202*
Araldites com absorventes	080121*
Águas de compressores	130899*
Separador de óleos	130507*
Lâmpadas fluorescentes	200121*
Latas contaminadas	150110*
Diluentes com tintas	080119*
Resíduos de posto médico	180101/04
Pilhas	160604/200134
Pneus	160103

* - Resíduos perigosos.

A cerâmica estrutural e os agregados leves são os subsectores em que a inertização de resíduos é mais viável, necessitando de uma análise caso a caso, de forma a garantir a eficiência do processo. Para além de se desenvolver uma via eficaz para destino destes resíduos, podem ser produzidos produtos inovadores, com possível melhoria de características térmicas e/ou acústicas. Na tabela 4 são indicados os resíduos com produção na indústria cerâmica de pavimentos e revestimentos, bem como os respectivos códigos LER.

Em termos quantitativos, as estimativas de produção de resíduos nacionais são difíceis de estabelecer, apesar dos esforços de várias entidades, como o INE – Instituto Nacional de Estatística e o IR – Instituto de Resíduos. Torna-se necessário assegurar que a codificação de resíduos seja entendida de forma semelhante por todas as entidades e passe a estar harmonizada entre todos os intervenientes nos assuntos que respeitam aos resíduos.

Na figura 3 ilustra-se a quantidade de resíduos por distritos da região centro, com principal destaque para o distrito de Aveiro, onde a concentração da indústria cerâmica é significativa, sendo também o distrito com maior quantidade de resíduos declarados.

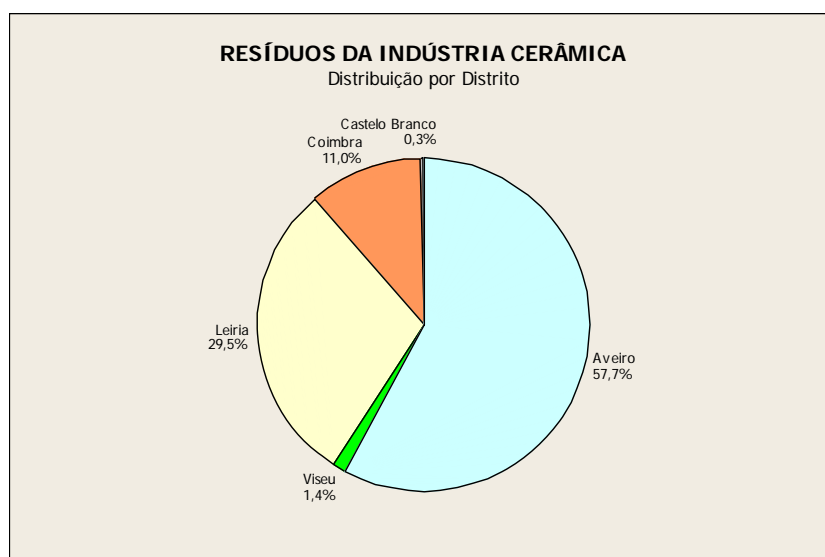


Figura 3 – Quantidade de Resíduos por distrito, em 2001 (Dados recolhidos da publicação: “Impactes ambientais e Comércio de Emissões – Indústria cerâmica: Um caso de estudo” – página 252 ^[2]).

O sector da cerâmica de construção é o mais importante, em termos de produção de resíduos, representando cerca de 46% da produção total de resíduos, enquanto que a cerâmica de acabamento (pavimentos e revestimentos e artigos sanitários) contribui com 40%.

Das 244918 toneladas de resíduos produzidas pelo sector (dados relativos aos Mapas de Registo de Resíduos da Indústria Cerâmica, em 2000-2001), aproximadamente 80% são submetidas a operações de valorização, cabendo às unidades produtoras a valorização de aproximadamente 51% dos resíduos produzidos ^[2].

O CTCV (Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro) estima em 46.500 ton/ano a produção nacional de caco cerâmico (após a cozedura – LER 101208) ^[2].

Na tabela 5 constata-se a posição da indústria cerâmica de pavimento e revestimento em relação a outros tipos de indústria cerâmica (estrutural, louça utilitária e decorativa e cerâmica de sanitários), no que diz respeito à produção quantitativa de resíduos do processo produtivo típico de cada tipo de indústria.

Tabela 5 – Factores específicos de produção de resíduos na indústria cerâmica. (Dados recolhidos da publicação: “Impactes ambientais e Comércio de Emissões – Industria cerâmica: Um caso de estudo”- pág.254 ^[2]).

Parâmetro	Cerâmica Estrutural	Cerâmica de Pavimento e Revestimento	Cerâmica Utilitária e Decorativa	Cerâmica de Sanitários
Caco Cru (Kg/ton)	10 - 50	4 – 20	80 – 200	9 – 200
Caco Cozido (kg/ton)	9 – 50	21 – 37	71 – 106	50 – 120
Lamas de ETAR (kg/ton)	-/-	35 – 78	74 – 121	166 – 200
Partículas de Despoeiramento (kg/ton)	0,007-0,03	107 - 118	4 - 10	0,3 - 4

O sector industrial de pavimentos e revestimentos é um dos mais dinâmicos. Nos últimos anos, este sector tem dedicado um esforço muito importante, para optimizar o processo de produção, melhorar a qualidade do produto acabado e aumentar a competitividade nos mercados nacionais e internacionais.

Para alcançar estes objectivos, dois dos aspectos mais importantes, que têm preocupado os empresários, são a energia e o meio ambiente.

Com o aumento das restrições impostas pela legislação ambiental, bem como pelas exigências do mercado para processos e produtos ambientalmente correctos, muitos estudos têm sido desenvolvidos para promover a redução da produção e o tratamento correcto de resíduos industriais. Alguns desses estudos demonstraram que a indústria cerâmica pode actuar como grande aliada para consumir alguns tipos de resíduos, incorporando-os na pasta cerâmica.

Esta poderá ser uma solução interessante, quer do ponto de vista ambiental, quer do ponto de vista económico, uma vez que a incorporação de resíduos num produto cerâmico é um método que assegura a inertização de elementos potencialmente tóxicos, por a sua reacção com a matriz cerâmica se efectuar a alta temperatura, e porque dá lugar à poupança de recursos.

Por outro lado, a incorporação de resíduos industriais tem muitas vezes um efeito positivo no processamento tecnológico, como acontece com a diminuição da temperatura de cozedura, além de que as possíveis alterações não promovem modificações relevantes da funcionalidade do produto final.

É imprescindível uma correcta caracterização do resíduo para possibilitar a reincorporação num produto cerâmico. O conhecimento da sua composição química e mineralógica, o seu comportamento térmico e a granulometria, são fundamentais ^[8]. Neste contexto, qualquer estudo físico-químico sobre resíduos industriais e sua reutilização deve incluir:

- 1 – Necessidades de pré-tratamento do resíduo;
- 2 – A avaliação das alterações induzidas no processo de fabrico;
- 3 – A avaliação das alterações induzidas no produto final.

A quantidade total de matérias-primas consumidas diariamente pela indústria cerâmica permite a incorporação de grandes quantidades de resíduos, mesmo quando adicionados em pequenas percentagens.

1.3 Reutilização de Resíduos Industriais como Inovação de Produto e Processo

Considerando a reutilização de resíduos de produção como uma mudança nos métodos de trabalho, de forma a melhorar a produtividade e o desempenho comercial em termos de custo de produto acabado, podemos assumir este procedimento como inovação de produto e processo, uma vez que resulta em melhorias significativas do desempenho da empresa.

Segundo o “Manual de Oslo - Proposed Guidelines for Collecting and Interpreting Technological Innovation Data” [9]:

“...Uma inovação tecnológica de produto é a implantação/comercialização de um produto com características de desempenho apropriadas, de modo a fornecer objectivamente ao consumidor serviços novos ou apropriados. Uma inovação de processo tecnológico é a implantação/adopção de métodos de produção ou de comercialização novos ou significativamente melhorados. Pode envolver mudanças de equipamentos, recursos humanos, métodos de trabalho ou uma combinação destes...”

Das definições anteriores, podemos classificar o trabalho desenvolvido como sendo claramente inovador, no processo e nos métodos de produção. A distinção entre novidade ou melhoria tecnológica reside, em grande parte, nas características de desempenho dos produtos e processos envolvidos. A sua aplicabilidade depende do grau em que tais características e o seu grau de novidade forem factores importantes nas vendas da empresa.

A actividade de inovação, neste caso em particular, pode ser identificada como a que envolve todas as etapas do processo de reutilização dos resíduos de produção, tendentes a concretizar melhorias no produto final e no processo de produção, como será verificado no capítulo 3.

A CINCA – Companhia Industrial de Cerâmica, pode ser declarada uma empresa inovadora por implantar um produto, um processo industrial e um desempenho ambiental tecnologicamente melhorados, que têm por base um trabalho de desenvolvimento, assente em premissas científicas. A busca de um maior conhecimento e informação sobre os métodos e produtos de trabalho é

fundamental para estar na linha da frente. Inovar por conhecimento destaca a empresa no seu mercado.

Segundo um importante estudo da OCDE ^[10]:

“O Conhecimento em todas as suas formas desempenha hoje um papel crucial em processos económicos. As organizações que desenvolvem e gerem efectivamente os seus activos de conhecimento têm melhor desempenho do que as outras. Os indivíduos com maior conhecimento obtêm empregos melhor remunerados. Este papel estratégico do conhecimento é realçado pelos crescentes investimentos em pesquisa e desenvolvimento, educação e investigação, e outros investimentos intangíveis, que cresceram mais rapidamente que os investimentos físicos na maioria dos países, e na maior parte das últimas décadas. A estrutura política do país deve dar ênfase à capacidade de inovação e criação de conhecimento nas economias da OCDE. A mudança tecnologia resulta de actividades inovadoras, incluindo investimentos e materiais, e da criação de oportunidades para maior investimento na capacidade produtiva. É por isso que, a longo prazo, a inovação gera novos empregos e lucros adicionais. Uma das principais tarefas do governo é criar condições que induzam as empresas a realizarem investimentos nas actividades inovadoras necessárias para promover a mudança técnica....”.

A razão principal por que ocorre a mudança tecnológica deve-se à busca de lucro pela empresa. Neste caso, em que se promove o aumento da produtividade das matérias-primas e a diminuição dos custos de exploração (diminuição de custos de transporte, deposição e tratamento de resíduos), a empresa obtém uma vantagem de custo em relação aos seus concorrentes, vantagem esta que lhe permite obter uma maior margem em relação aos preços no mercado – vantagem concorrencial, proporcionada pela inovação. Quando se fala de inovação de produto, refere-se à obtenção de uma posição monopolista durante o tempo em que a concorrência não atinge o mesmo nível de inovação, o que a coloca em clara vantagem nos mercados onde actua.

O posicionamento competitivo da empresa permite melhorar a participação no mercado, podendo também ter uma abordagem preventiva em busca de uma

posição estratégica, que condicione os seus concorrentes e permita desenvolver e impor padrões técnicos mais elevados para os seus produtos.

A mudança técnica não é um processo simples, porque as novas tecnologias competem com as já existentes e muitas vezes substituem-nas. Estes processos de difusão tecnológica são em regra prolongados e envolvem adaptações, tanto da nova tecnologia como das já existentes. Neste processo de mudança e adaptação, a empresa com capacidade de incorporar a inovação nos seus processos ficará em vantagem.

O conhecimento científico e a capacidade em engenharia (capacidade de transformar o conhecimento científico em soluções úteis), são sustentáculos primários da inovação, cabendo à empresa, em cada momento, descobrir as oportunidades de inovação para os seus produtos e/ou processos, bem como estabelecer uma estratégia que lhe permita concretizar essas oportunidades de inovação, mais rapidamente que os seus concorrentes, retirando daí vantagens competitivas. Mas não podemos parar aqui: diversas oportunidades tecnológicas não surgem por si só, antes são imaginadas pela própria empresa, para cumprir algum objectivo estratégico.

A capacidade de inovar consiste num conjunto de factores que a empresa possui, e também da forma eficiente como consegue conjugá-los.

A capacidade tecnológica de uma empresa está, em parte, relacionada com a sua força de trabalho. Trabalhadores capazes de compreender as mudanças e se adaptarem a elas são considerados recursos importantes numa empresa inovadora. Sem trabalhadores capacitados a empresa não conseguirá dominar novas tecnologias e muito menos inovar.

A capacidade de inovar depende também das características da estrutura da empresa, força de trabalho e das facilidades de que dispõem, da sua estrutura financeira, da sua estratégia, dos mercados, dos concorrentes, das alianças e, acima de tudo, da sua organização interna e da forma como se relaciona com as estruturas sociais e científicas externas.

Os produtos produzidos, usando como parte das matérias-primas os próprios resíduos de produção, podem ser considerado, segundo o “Manual de Oslo” [8],

um produto tecnologicamente novo, por ser produzido com uma combinação de tecnologias existentes em novos usos, ou por ser derivado do uso de um novo conhecimento tecnológico.

A inovação tecnológica no processo de produção também se verifica pela adopção de novos métodos de produção ou pela melhoria significativa dos existentes, derivados ao uso de novos conhecimentos.

As actividades de inovação de produto e de processo (TPP) são todas as tarefas de desenvolvimento científico, tecnológico e organizacional, financeiros e comerciais que levam ou pretendem levar à implantação de produtos ou processos tecnologicamente melhorados.

1.4 Resíduos utilizados neste estudo: Identificação e Quantificação

O processo produtivo de produção de azulejos de revestimento por bicozedura rápida representa actualmente cerca de 48,8% da produção do Grupo CINCA, distribuída por duas Unidades de Produção (Mealhada e Ílhavo).

É sobre esta tipologia de produção que incidirá o estudo a realizar.

Os resíduos de produção deste processo produtivo têm origem em material não útil que se forma durante o processo e que, por isso, se transforma em resíduo, cujo destino é preciso avaliar, segundo critérios relacionados com a sua natureza físico-química, o valor industrial e o valor económico.

Depois de identificados os resíduos de produção a estudar neste trabalho, e que são:

- Caco cozido não-vidrado;
- Caco cozido vidrado;
- Resíduos de peneiração dos diluídores da secção de preparação de pasta;
- Lamas de tintas e vidros;
- Lamas da rectificação de revestimento;
- Lamas da rectificação de pavimento;

torna-se necessário quantificá-los e classificá-los, segundo a sua origem e natureza.

Para a sua quantificação, foram usados dados de produção referentes ao ano 2007, chegando-se aos valores apresentados na tabela 6. A quantidade de resíduos gerados atingiu 8750 toneladas no ano de 2007, o que representa cerca de 20% do total de matérias primas frescas consumidas. Actualmente, a unidade incorpora a grande maioria deste resíduos, exceptuando os resíduos de caco cozido não vidrado e vidrado, para os quais não se encontrou, ainda, uma solução de incorporação que os absorva totalmente. A Empresa tem consciência que a reincorporação é uma solução de recurso, a que se associam custos, havendo necessidade de reduzir a quantidade dos resíduos produzidos. Para além disso, há consciência que o conhecimento que a Empresa possui sobre a natureza dos resíduos e dos efeitos nas propriedades dos produtos são manifestamente insuficientes, para que se possa decidir, em cada momento, sobre a medida mais adequada, para se ajustar a condução do processo à maior eficácia industrial possível.

Pela análise das tabelas 6 e 7 conclui-se que os custos de reciclagem de todos os resíduos de produção rodam os 157159 €/ano. Este custo não será suportado pela empresa, a partir do momento em que todos os resíduos passarem a ser incorporados na pasta. Do ponto de vista da análise custo-benefício, deverá ter-se em conta que os resíduos reciclados substituem matérias-primas, ao mesmo tempo que se eliminam os custos associados à reciclagem por entidades externas. Deste modo, os benefícios económicos da reciclagem interna devem ser divididos em duas parcelas, resultantes do menor consumo de matérias-primas frescas e da eliminação dos custos de reciclagem e deposição por entidades externas.

Este procedimento torna-se economicamente rentável, atendendo unicamente a estes dois factores, e assegurando sempre os parâmetros de qualidade do produto e do processo.

Pela Tabela 6 e pela Figura 4, constata-se que 27,1% da quantidade total de resíduos têm natureza idêntica à da pasta fresca que os incorpora (100% pasta), uma vez que corresponde ao pó do despoeiramento, ao resíduo das lavagens da secção de preparação de pastas, ao caco cru e às perdas de pó atomizado. 9,4%

do total gerado tem a mesma natureza de um dos componentes da pasta (resíduo da peneiração dos diluídores).

Tabela 6 – Origem, natureza, quantidade e custos de entrega dos resíduos.

Resíduo	Natureza	Cód. LER	Produção (toneladas)	Produção %	Custo de entrega a terceiros, €/t
Caco cozido vidrado	92,5% de pasta cozida +7,5% de vidrado (fundente)	101208	1152	13,2	15,89
Caco cozido não-vidrado	100% pasta cozida	101208	4229	48,3	15,89
Resíduo de peneiração dos diluídores	100% de componentes da pasta	101203	822	9,4	15,95
Lamas de tintas e vidros	Componentes estranhos (100% fundentes)	101211	84	1,0	229,33
Lamas de rectificação de revestimento	92,5% de pasta cozida + 7,5% de vidrado	101208	67	0,8	15,89
Lamas de rectificação de pavimento	Componentes estranhos 95% de pasta cozida + 5% de vidrado	101208	27	0,3	15,89
Pó de despoeiramento e lamas das lavagens da Preparação de pastas	100% pasta crua	101203	315	3,6	15,95
Resíduos de prensagem (pó)	100% pasta crua	101203	2054	23,5	15,95

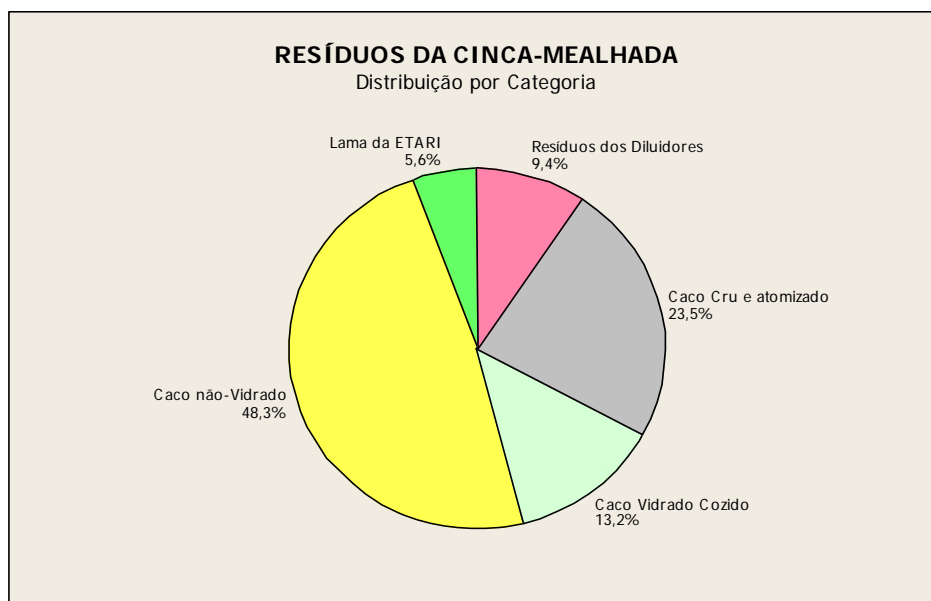


Figura 4 – Distribuição em peso dos resíduos obtidos no processo de produção de revestimentos cerâmicos por Bicozedura rápida na Unidade de Produção da CINCA – Mealhada durante o ano 2007.

Tabela 7 – Destino e custo de reciclagem dos resíduos gerados durante 2007.

Resíduo	Cód. LER	Classificação	Empresa Recicladora	Custo/ton	Custo total em euros
Caco vitrado e não vitrado	101208	Resíduos de fabrico de peças cerâmicas, tijolos, ladrilhos, telhas e produtos de construção (após processo térmico)	Cimenteira de Pataias	15,89 €	85504 €/ano
Areias e pós de despoeiramento	101203	Partículas e poeiras	Cimenteira de Pataias	15,95 €	50897 €/ano
Resíduos de tintas e vidros	101211	Resíduos de vitrificação	Aterros J.Batista / Aterro da Resileia - Leiria	229,33 €	19264 €/ano
Resíduos de rectificação	101208	Resíduos de fabrico de peças cerâmicas, tijolos, ladrilhos, telhas e produtos de construção (após processo térmico)	Cimenteira de Pataias	15,89 €	1494 €/ano

Estes valores indicam que cerca de 36,5% dos resíduos produzidos podem ser encarados como componentes da pasta ou subprodutos.

O caco cozido não-vidrado representa 48,3% da produção total de resíduos. O caco cozido vidrado representa 13,2% do total, em que a fracção de vidrado representa cerca de 7,5% desta fracção (92,5% é de pasta). Se lhe adicionar 1,0% de resíduos de vidrados e tintas separados na E.T.A.R.I., afirmar-se que cerca de 1,95% dos resíduos produzidos são da mesma natureza dos vidrados usados neste processo de fabrico.

Finalmente, os resíduos resultantes das operações de rectificação do grés porcelânico, representam cerca de 0,3% do total de resíduos, e os resíduos de rectificação de revestimento que representam 0,8%. A sua soma representa um total de 1,1%.

Este estudo abrange, de uma forma geral, todos os resíduos produzidos e acima indicados, e, de uma forma mais pormenorizada, aqueles que suscitam maiores dúvidas sobre a sua influência na qualidade do produto e do processo.

1.5 Componentes Base da Pasta Cerâmica: Suas Funções e Características

Para o desenvolvimento deste trabalho torna-se importante identificar os componentes da pasta cerâmica base de produção, bem como as suas funções, de forma a melhor compreender os resultados e as conclusões apresentados nos capítulos 3 e 4.

A pasta, formulada para o processo de bicozedura rápida incorpora as seguintes quantidades de matérias-primas: 24,4% de areias de sílica, 22,2% de dolomite, 14,2% de caulinos e 39,2% de argilas. Constata-se, pois, que 53,4% dos componentes são de natureza argilosa e os restantes 46,6% são matérias-primas não-argilosas.

Pode-se dividir as matérias-primas que compõem a pasta em três grupos: as argilas e caulinos, constituídos maioritariamente por minerais que ao serem misturadas com água conferem plasticidade à pasta cerâmica; a dolomite presente é um carbonato duplo de cálcio e magnésio, cuja função é permitir a formação de aluminosilicatos complexos de cálcio e magnésio, essenciais para

que o corpo cerâmico adquira determinadas propriedades desejáveis (resistência mecânica, coeficiente de expansão térmica, etc.); a areia, constituída maioritariamente por quartzo, actua como inerte na secagem e contraria o surgimento de deformações durante a secagem e a cozedura. ^[11]

Argilas

A pasta cerâmica base é composta por 39,2% de uma mistura de 5 argilas. Esta mistura deve-se a factores de natureza puramente económica e comercial.

Pela análise da composição química apresentada nas análises do anexo 2, podemos verificar que todos os barros possuem uma composição química idêntica.

Estas argilas são plásticas, apresentam cores variadas em cru e possuem na sua composição quartzo, feldspato (microclina - KAlSi_3O_8), micas (ilite - $(\text{K},\text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ e moscovite - $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), hidróxido de ferro em baixa percentagem e alguma caulinite em forma de nacrite $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.

Caulino

A percentagem de caulino presente ronda os 14,2% e consiste numa mistura de dois caulinos, pela mesma razão que se apresentou para as argilas.

O caulino apresenta cores claras e na sua composição encontram-se minerais típicos: caulinite – $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$, moscovite, ilite e nacrite, responsáveis pela sua fracção argilosa e quartzo responsável pela fracção não argilosa.

O caulino lavado apresenta valores em Al_2O_3 que rodam os 30% e que lhe confere uma refractoriedade elevada à temperatura de cozedura (1150°C), SiO_2 entre 50% e 57%, e percentagens de TiO_2 e Fe_2O_3 que não ultrapassam 0,57%, e 1,7%, respectivamente.

Dolomite

A dolomite representa 22,2% da composição da pasta. A sua função principal numa pasta de faiança calcária/dolomítica é ser a fonte de MgO e de CaO , que se combinam com o SiO_2 e a Al_2O_3 , originando aluminossilicatos de cálcio e de

magnésio, os quais contribuem decisivamente para que os produtos apresentem certas propriedades desejáveis, com é, por exemplo, um coeficiente de expansão térmica de $7,0-8,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Do ponto de vista químico, a dolomite é um carbonato duplo de cálcio e magnésio, com uma composição ponderal teórica igual a 21,7% de MgO, 30,4% de CaO e 47,8% de CO₂. A dolomite usada apresenta 11,5% de MgO, 38,85% de CaO e 44,1% de CO₂. Estes valores e a análise mineralógica revelam que a dolomite usada pela CINCA-Mealhada é antes uma mistura de calcite (CaCO₃) e dolomite CaMg(CO₃)₂.

Areia

A areia presente na pasta base representa 24,4% da composição total, composta pela mistura de duas areias siliciosas.

A areia actua como carga, reduzindo a plasticidade, favorece a velocidade de secagem, reduz a contracção em cozido, evita a deformação na cozedura e determina o coeficiente de expansão térmica do produto cozido. A areia usada nesta pasta possui 97,6% de SiO₂, na forma de quartzo (Anexo 2).

Os cristais de quartzo são geralmente transparentes, brancos ou branco - leitosos, mas na presença de impurezas como ferro, manganês e titânio podem conferir à areia uma cor amarela, rosa, violácea, cinzenta ou mesmo preta.

A análise química destas areias revela a presença de óxido de ferro (Fe₂O₃ - 0,57%) e de óxido de titânio (TiO₂ - 0,10%). Estes teores são aceitáveis e compatíveis com a natureza do produto fabricado.

Ao longo do processo de cozedura, o quartzo sofre processos de transformação de fase, acompanhados por dilatações e contracções de natureza térmica. A temperatura de inversão para o quartzo, isto é, a transformação de quartzo α (trigonal) em quartzo β (hexagonal), ocorre a 573°C, à pressão normal.

Algumas vezes, as areias apresentam uma componente argilosa em quantidade considerável.

1.6 Plano Geral do Trabalho

Este trabalho tem como objectivo principal obter informação científico-tecnológica sobre os resíduos de produção de forma a formular uma composição ideal na pasta cerâmica para a Unidade de Produção da CINCA – Mealhada, de forma a conseguir incorporar 100% dos resíduos produzidos e já apresentados no ponto 1.4 deste capítulo, mantendo inalteráveis a qualidade do produto acabado e processo produtivo por bicozedura rápida.

Também se pretende aumentar o conhecimento sobre o efeito da adição dos resíduos nas propriedades dos produtos, incorporando-os como matérias-primas na composição da pasta cerâmica.

Este trabalho foi dividido em três partes fundamentais:

1 – A primeira consistiu na recolha de amostras, caracterização e quantificação dos resíduos do processo industrial, e de todas as matérias-primas que entram actualmente na composição da pasta do processo de bicozedura rápida da Unidade Fabril da CINCA – Mealhada. (capítulo 1).

2 – A segunda parte do trabalho consistiu na preparação industrial de uma pasta em tudo idêntica à usada actualmente no processo produtivo desta unidade de produção, admitindo 7% de caco cozido não-vidrado, assumido como componente da pasta, para auxiliar a conformação sem alterar a composição base da pasta industrial. Esta pasta, designada a partir deste ponto do trabalho como Pasta 0, foi preparada e atomizada industrialmente e serviu de base para a fase seguinte do trabalho. Para o efeito, partiu-se de resíduos recolhidos no processo industrial durante os meses de Novembro e Dezembro de 2007, e laboratorialmente, segundo os procedimentos de trabalho apresentados em anexo 1, efectuou-se uma moagem de forma a ser possível avançar com a preparação de todas as pastas que tinham como base a Pasta 0 e à qual se adicionaram os resíduos individualmente e em diferentes percentagens, de forma a permitir estudar o efeito da variação da quantidade de resíduo nas propriedades do produto.

Preparou-se um total de 24 pastas diferentes, em que cada resíduo foi adicionado em diferentes quantidades, exactamente 2,5%, 5%, 7,5%, 10%, 12,5% e 15%.

Nesta parte do trabalho, efectuou-se uma selecção dos resíduos, tendo em conta a quantidade gerada e os potenciais efeitos na qualidade dos produtos finais:

- Resíduo da peneiração dos diluidores – 9,4% do total de resíduos.
- Resíduo de tintas e vidrados – 1,0% do total de resíduos.
- Caco cozido vidrado – 13,2% do total de resíduos.
- Caco cozido não-vidrado – 48,3% do total de resíduos.

Desta forma, abrange-se 71,9% dos resíduos gerados neste processo industrial.

Depois de atomizadas as pastas, os pós resultantes foram peneirados e controlados em termos de humidade e granulometria.

Com 4 a 5% de humidade e distribuição granulométrica semelhante, procedeu-se à prensagem dos pós, em prensa Gabrielli, com uma pressão de prensagem 254 kg/cm^2 , obtendo-se provetes de dimensões $100 \times 100 \times 8,5 \text{ cm}^3$, que depois de devidamente referenciados foram sujeitos ao processo de secagem em estufa de laboratório, durante um período de cerca de 48h, as primeiras 24h a 60°C e as restantes 24h a 120°C .

A cozedura dos provetes foi efectuada em forno industrial Welko TA463 Máq.125, com um comprimento de 93,720 metros, da unidade industrial da CINCA.

Depois de cozidos, os provetes de cada série foram sujeitos a caracterização típica corrente dos estudos desta natureza:

- 1 – Análise dimensional cru e cozido.
- 2 – Porosidade.
- 3 – Medição de cor.
- 4 – Resistência mecânica em cru e cozido.
- 5 – Densidade aparente em cru e cozido.
- 6 – Coeficiente de dilatação térmica.
- 7 – Análises térmicas (diferencial e gravimetrias)

Os resultados e conclusões desta fase do trabalho são apresentados e discutidos no capítulo 3 desta dissertação.

3 – Na terceira parte do trabalho, e partindo dos resultados experimentais obtidos, pretende-se propor uma combinação óptima na composição final da pasta industrial, de forma a consumir internamente todos os resíduos industriais gerados no processo e obter um produto cujas características de qualidade se mantenham ou melhorem, sem interferência negativa no processo de fabrico industrial. Pretende-se, também, propor algumas sugestões de melhoria e optimização, para as diferentes fases do processo industrial, de forma a incentivar aplicação de medidas correctivas na prevenção da geração de resíduos industriais, dentro da política de gestão de resíduos já apresentados no ponto 1.1 deste trabalho.

Pretende-se promover a inovação em termos de processo e produto, dentro de uma politica ambiental correcta e economicamente favorável, no contexto da produção industrial de pavimento e revestimento.

CAPÍTULO 2

Técnicas e Procedimentos Experimentais

Inicialmente, foram realizados ensaios de forma a caracterizar físico-química e mineralógicamente todas as matérias-primas que compõem a pasta de bicozedura produzida na Unidade de Produção da CINCA – Mealhada, e efectuado um levantamento das quantidades e características dos resíduos gerados no processo de produção de revestimentos cerâmicos.

Na figura 5, podemos verificar o tipo de resíduos produzidos e em que fase do processo de produção são gerados.

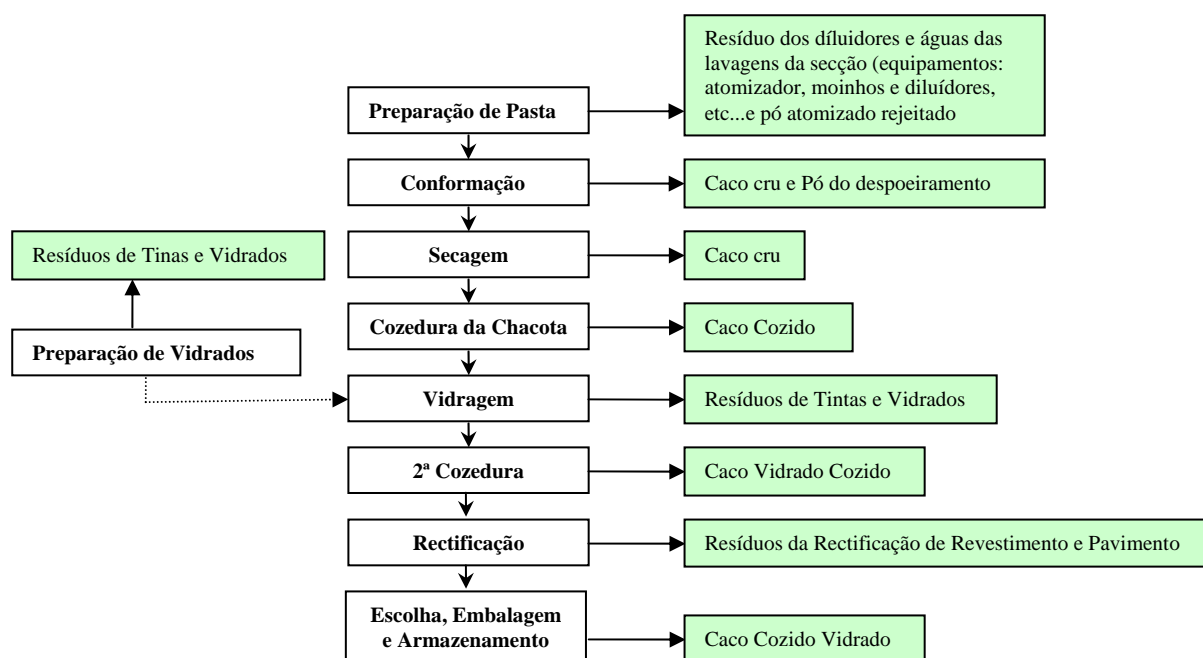


Figura 5 – Fluxograma de identificação da origem dos resíduos gerados nas diferentes etapas de produção por bicozedura rápida.

Para este estudo, durante uma semana, foram recolhidas amostras de aproximadamente 100Kg de cada um dos resíduos, gerados em cada fase do processo, conforme se mostra na figura 5.

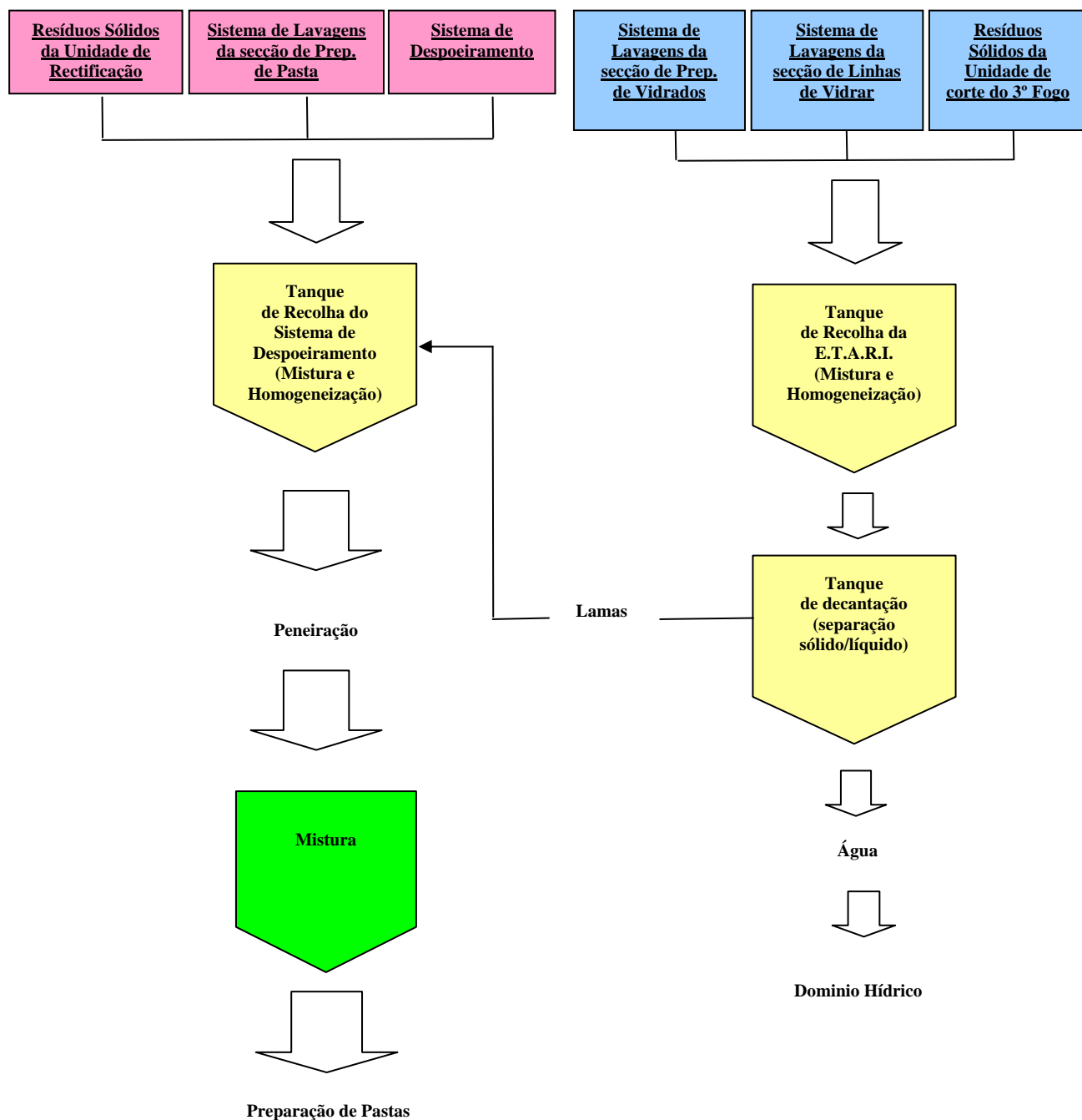


Figura 6 – Fluxograma de funcionamento da estação de tratamento de águas residuais industriais (E.T.A.R.I.)

Certos resíduos, depois de produzidos, são encaminhados para a E.T.A.R.I., via circuitos internos de drenagem de efluentes líquidos, onde acabam por ser misturados, em quantidades que variam consoante as condições de produção (figura 6), mas que, para efeitos deste trabalho, e tendo como referência as quantidades produzidas durante o ano de 2007, se traduz numa fracção adicionada à pasta de apenas 1,2%. A lama produzida na E.T.A.R.I. é composta por (% ponderal):

17,1% de resíduos de tintas e vidros,
13,5% de resíduo de rectificação de revestimento,
5,5% de resíduo de rectificação de pavimento e revestimento,
63,9% de resíduo de areias das lavagens da secção de preparação de pastas e pó do despoeiramento.

Foram recolhidas também amostras dos componentes da pasta:

2 Areias,
1 Dolomite,
5 Barros,
2 Caulinos,

e amostras dos resíduos de produção:

- Resíduo da peneiração dos diluidores da secção de preparação de pastas;
- Areias das lavagens da secção de preparação de pastas;
- Pó do despoeiramento da secção de prensagem;
- Caco cru;
- Caco cozido não vidrado;
- Caco cozido vidrado;
- Resíduo de tintas e vidrados;
- Resíduos da rectificação de revestimento;
- Resíduos da rectificação de pavimento.

Os resíduos:

- Areias das lavagens da secção de preparação de pastas;
- Pó do despoeiramento da secção de prensagem;
- Caco cru,

apresentam composições físico-química e mineralógicas semelhantes à da pasta (anexos 2 e 3), e são reciclados directamente na pasta, sem qualquer restrição relativa à sua composição ou efeito na qualidade do produto acabado.

Os restantes resíduos:

- Caco cozido não vidrado;
- Caco cozido vidrado (7,5% de vidrado)
- Resíduo de tintas e vidrados
- Resíduo de peneiração dos diluidores
- Resíduo de rectificação de revestimento (7,5% de vidrado)
- Resíduo de rectificação de pavimento (5% de vidrado),

serão o alvo deste trabalho experimental, visando a sua total incorporação na composição da pasta, tendo como limite o não surgimento de alterações significativas das propriedades físico-químicas que caracterizam a qualidade actual do produto acabado CINCA.

2.1 Procedimento Experimental

2.1.1 Recolha e Preparação de Resíduos

Identificados e quantificados os resíduos que se pretende estudar, foi necessário recolher amostras individuais, antes de ocorrer a mistura na estação de tratamento E.T.A.R.I. (figura 5 e 6).

Os resíduos de tintas e vidrados foram recolhidos nas águas das lavagens das secções das linhas de vidragem e preparação de vidrados.

Os resíduos de peneiração dos diluidores foram recolhidos directamente durante o processo de peneiração da pasta diluída. Os resíduos de rectificação de pavimento e revestimento foram recolhidos em cada tanque de recolha de águas e resíduos das máquinas de rectificar de cada produto. Aí os sólidos são separados da água, esta é tratada e reutilizada no processo de rectificação e os sólidos são conduzidos para a E.T.A.R.I. (figura 7).

O caco cozido vidrado e o caco cozido não-vidrado foram recolhidos ao longo do processo de produção, após cada fase de cozedura (figura 5).

As amostras de resíduos recolhidas foram sujeitas a moagem em moinho de bolas Alsing, segundo o procedimento de trabalho 1.1 (anexo 1). As suspensões obtidas foram depois usadas para dosear cada um dos resíduos na pasta 0 de referência.

Os resíduos de caco cozido vidrado e não vidrado foram primeiro britados num britador de maxilas, segundo o procedimento 1.2 (anexo 1), e só depois moídos no moinho Alsing (procedimento 1.1).

Realizadas as moagens dos diferentes resíduos, as suspensões apresentavam os parâmetros indicados na tabela 8.

Tabela 8 – Parâmetros de moagem dos resíduos de produção.

Resíduo	% de Resíduo na descarga (Peneiro de 45 µm)	Quantidade de água (%)	Densidade
Caco vidrado	0,9	39,7	1,65
Rectificação de revestimento	0,1	40,6	1,66
Resíduo dos turbodiluidores	1,6	35,7	1,64
Rectificação de pavimento	0,5	30,9	1,68
Caco cozido	3,2	42,5	1,63
Pó de despoeiramento	1,4	29,0	1,65
Areias da preparação de pastas	0,4	35,4	1,68
Tintas e vidrados	2,5	35,8	1,67

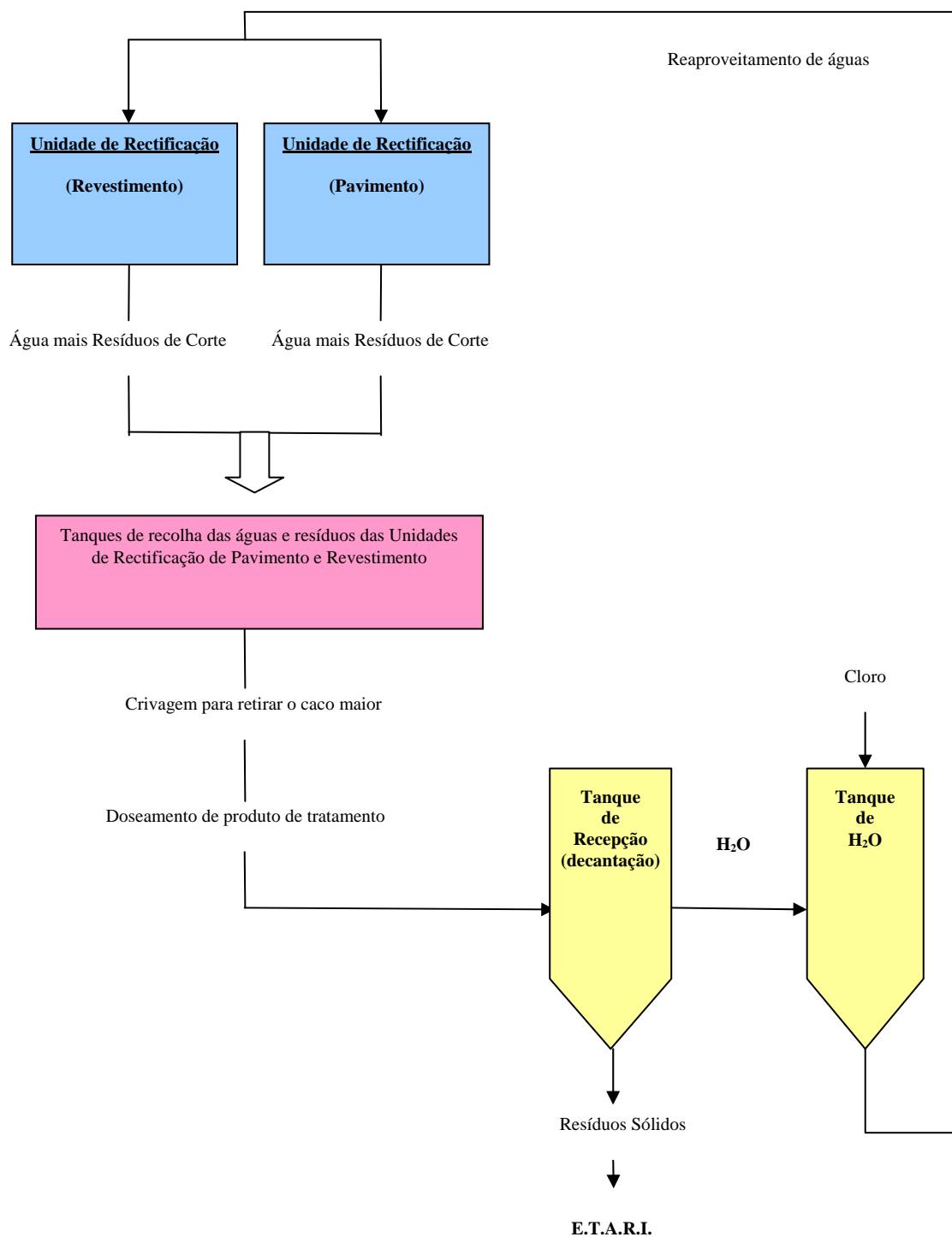


Figura 7 – Sistema de Reciclagem de Resíduos da Unidade de Rectificação da Unidade de Produção da CINCA – Mealhada

2.1.2 Técnicas de caracterização das matérias-primas e dos resíduos de produção.

As matérias-primas foram submetidas a ensaios de caracterização física (composição mineralógica por DRx e comportamento térmico por ATD e ATG) e química (análise química quantitativa).

A descrição exaustiva das técnicas de caracterização e dos respectivos fundamentos científicos serão omitidos neste trabalho, por serem técnicas comumente utilizadas na investigação de matérias-primas usadas na indústria cerâmica.

Os detalhes da utilização dos equipamentos também não são aqui descritos, sendo a consulta dessa informação remetida para os respectivos manuais [11, 12, 13, 14, 15 e 16].

Os ensaios de caracterização cristalquímica e caracterização térmica foram realizados na Universidade de Aveiro e no Laboratório da CINCA – Fiães, e os ensaios de caracterização química no ACMELAB - Analytical Laboratories Ltd. (Canadá) [17].

A tabela 9 apresenta um resumo das técnicas e equipamentos utilizados nesta caracterização.

Tabela 9 – Técnicas e equipamentos utilizados na caracterização das matérias-primas e resíduos de produção.

Caracterização	Técnica utilizada	Parâmetro avaliado
Química	ICP – Inductively Coupled Plasma	Composição química
Cristalográfica	DRx	Composição mineralógica
Térmica	DTA/TG	Comportamento térmico

2.1.2.1. Caracterização química

Em anexo 2, apresenta-se a composição química de todas as matérias-primas que entram na composição da pasta, bem como para todos os resíduos de produção.

2.1.2.2. Caracterização Cristalográfica

DRx é a técnica que só por si fornece informações mais amplas, precisas e detalhadas das fases cristalinas presentes nas matérias-primas.

A caracterização cristalográfica foi realizada num difractómetro Rigaku (“Geigerflex” D/Max-SérieC, com radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$), monocromatizada com filtro de níquel. Os ensaios foram realizados a uma velocidade de $0,5^\circ/\text{min}$, entre 4 a 80° (2θ) ^[18].

Os comprimentos de onda dos raios x são da mesma ordem de grandeza das distâncias interatómicas e, como tal, as redes cristalinas podem funcionar como redes de difracção de raios x. A cada mineral corresponde uma determinada rede e estrutura cristalina, pelo que quando sobre elas incidem feixes de raio x resultarão respostas ou modelos de difracção específicos.

A geometria do feixe de difracção segue a lei de Bragg:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

onde:

λ – é o comprimento de onda do raio x incidente e que é o mesmo do feixe de raio x difractado.

D_{hkl} – é a distância entre planos atómicos da mesma natureza e pertencentes por isso a uma mesma família de planos.

θ – é o ângulo formado entre os raios do feixe incidente e os planos atómicos reflectores.

n - é um número inteiro ($n=0,1,2,3\dots$).

Para a maioria dos valores de θ (ângulos de incidência), os raios x difractados nos planos atômicos de uma certa família não se encontraram em fase à saída, pelo que haverá interferências destrutivas entre eles. Mas há um ângulo em particular, ou ângulo crítico θ , para o qual as diferenças de fase entre os raios difundidos permitirão um efeito de interferência construtiva, resultando um reforço na amplitude global do feixe difundido de modo a poder ser detectado.

Comparada com a intensidade do feixe de raio x incidente, a intensidade do feixe de raio x difractado é sempre muito reduzida, devido a efeitos como polarização, absorção, difusão, entre outros. ^[19]

Para identificar as espécies cristalográficas, utilizaram-se as fichas JCPDS de 2007.

2.1.2.3. Caracterização térmica

O comportamento térmico dos resíduos de produção foi estudado por análise térmica gravimétrica (ATG) e diferencial (ATD). Estes métodos são de enorme interesse, pois que permitem-nos acompanhar as transformações dos materiais quando sujeitos a operações de aquecimento ou arrefecimento. São, por esta razão, auxiliares preciosos para a correcta condução das operações de cozedura, permitindo o estabelecimento das curvas e dos ciclos que melhor se adequam aos produtos a tratar.

O ensaio ATD (análise térmica diferencial) baseia-se na circunstância de durante o aquecimento/arrefecimento ocorrerem fenómenos que correspondam a uma absorção ou libertação de calor, isto é, fenómenos endotérmicos e exotérmicos. Na ATD, aquecem-se simultaneamente, e geralmente com velocidade constante, o material que se quer analisar e uma substância padrão, inerte às temperaturas a que o ensaio é realizado. O material inerte usado nos ensaios deste trabalho foi uma alumina calcinada, finamente dividida. Existe um forno onde se coloca um porta-amostras, com compartimentos para o material a analisar e o inerte, colocados lado a lado. Os termopares montados permitem medir, em cada momento, a temperatura do inerte T e a diferença de temperatura ΔT , entre o inerte e o material em análise. Se este se encontrar a uma temperatura mais baixa que a do inerte, estará a ocorrer uma reacção endotérmica (com absorção

de calor) no material à temperatura T do inerte; se se verificar o contrário, é sinal de que ocorre uma reacção exotérmica (libertação de calor).

Quer T , quer ΔT , devem ser sempre registados sobre a forma gráfica e de forma automática, dando origem aos gráficos que vamos analisar. ^[11, 13]

A análise térmica gravimétrica (ATG) é um método analítico que evidencia as variações de massa ocorridas durante o aquecimento/arrefecimento da amostra. Os aumentos de massa podem ocorrer por reacção do material com a atmosfera que envolve o material a analisar, como é o caso da oxidação de determinados elementos presentes na amostra e as diminuições de massa podem dever-se a perdas de humidade, de água estrutural, à libertação de substâncias gasosas, como o CO_2 resultante da decomposição dos carbonatos, ou ainda SO_2 / SO_3 resultantes da decomposição dos sulfuretos e sulfatos ^[13, 19].

A amostra que se pretende analisar é submetida a um ciclo de aquecimento, a velocidade constante, em atmosfera normal de ar ou de outro qualquer gás (azoto seco). Durante o curso do ensaio, são registadas as variações de peso sofridas ao longo do tempo, exprimindo-se o resultado sob a forma gráfica, em que a perda de peso é expressa em função da temperatura ^[13, 19].

Em geral, obtém-se uma curva cumulativa da perda de peso com o aumento da temperatura, expressa em percentagem da massa inicial da amostra. Aquela curva representa, para cada temperatura, a variação total de peso sofrida pela amostra até essa mesma temperatura. No entanto, mais elucidativa deste fenómeno é a curva diferencial, por representar a velocidade de perda de peso dp/dt em função da temperatura e permitir identificar as zonas sensíveis a considerar, quando se estabelece uma curva temperatura – tempo de uma cozedura industrial. Nas curvas termogravimétricas diferenciais é possível precisar melhor o começo e o fim da perda de peso.

Como estas curvas são sobreponíveis às de ATD (anexo 4), é fácil correlacionar as perdas e ganhos de peso com a natureza endotérmica e exotérmica das reacções que as determinam.

Os ensaios de ATG e ATD foram realizados num aparelho Setaram Labsys TG-DTA/DSC ($T_{\text{máx}}=1600^{\circ}\text{C}$), com uma taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, até à temperatura de 1000°C em atmosfera de azoto seco.

2.1.3. Preparação de pastas cerâmicas com adição de diferentes percentagens de resíduos industriais

2.1.3.1. Procedimento experimental

Partindo do pó atomizado de Pasta 0 de referência e dos resíduos previamente moídos, preparou-se, para cada resíduo de produção, um conjunto de 6 pastas, correspondentes a adições de resíduo de 2,5%, 5%, 7,5%, 10%, 12,5% e 15%. As misturas foram preparadas a partir das suspensões de Pasta 0 e de suspensões dos diferentes resíduos, de modo a obter-se uma suspensão global com 60-65% de sólidos.

Para tal, pesou-se em 6 recipientes 25Kg (secos) de pasta 0 atomizada, depois em cada recipiente adicionou-se a quantidade seca de resíduo equivalente à percentagem de adição pretendida. De seguida, adicionou-se água para preparar uma suspensão com 60 - 65% de sólidos.

Depois de preparada e bem homogeneizada em agitador mecânico, procedeu-se ao ajuste da densidade e da viscosidade das suspensões, de acordo com os valores da tabela 10.

A atomização das suspensões realizou-se na instalação piloto do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro, no Atomizador Niro Production Minor. Dimensão da parte cilíndrica da câmara 1200 x 745 mm, ângulo do cone – 60° , capacidade evaporativa de água entre 5 e 30 Kg/h, pulverização por ar comprimido (bicos bifluido) e tamanho médio de partícula do granulado entre 10 e 90 μm .

Os procedimentos de trabalho encontram-se descritos no anexo 1.

Tabela 10 – Parâmetros das pastas prontas para atomização

Série 1 - Resíduo dos diluidores	Densidade	Tempo de escoamento	Água, %
(%)		Taça Ford nº4 (s)	
2,5	1,66	14	40,3
5	1,65	14	36,8
7,5	1,62	14	38,8
10	1,67	14	42,3
12,5	1,64	14	36,5
15	1,64	14	39,5
Série 2 - Resíduo de tintas e vidrados	Densidade	Tempo de escoamento	Água, %
(%)		Taça Ford nº4 (s)	
2,5	1,63	14	40,1
5	1,63	14	40,9
7,5	1,64	14	40,8
10	1,61	14	41,7
12,5	1,63	14	38,8
15	1,64	14	39,0
Série 3 - Caco vidrado cozido	Densidade	Tempo de escoamento	Água, %
(%)		Taça Ford nº4 (s)	
2,5	1,57	12	44,3
5	1,63	13	39,1
7,5	1,61	14	38,9
10	1,62	14	38,5
12,5	1,61	14	39,1
15	1,64	14	37,9
Série 4 - Caco cozido	Densidade	Tempo de escoamento	Água, %
(%)		Taça Ford nº4 (s)	
2,5	1,59	13	39,4
5	1,62	15	37,7
7,5	1,64	15	36,6
10	1,56	14	40,5
12,5	1,60	14	40,2
15	1,65	14	40,2

Os pós obtidos por atomização apresentaram, de uma forma geral, uma percentagem de humidade muito baixa (0,1% a 1%), bastante inferior aos valores usuais de produção (4-6%). Para ajustar e uniformizar a percentagem de humidade de todos os pós obtidos na atomização, pulverizou-se água líquida sobre os pós atomizados, em quantidades que garantissem uma humidade média final entre 4 e 5%, conforme procedimento 1.10 do anexo 1. Depois de pulverizados, os pós foram deixados em repouso durante um período médio de 48 horas, para uniformizar a distribuição e humidade.

Antes de prensados, todos os pós foram peneirados, de modo a eliminar alguns aglomerados formados na operação de humidificação.

De seguida, os granulados foram prensados numa prensa hidráulica Gabbrielli, usando-se uma pressão de prensagem constante de 254 Kg/cm² (50 bar de pressão no cilindro central). O molde é duplo, e as peças, com dimensões 100x100x8 mm³ são prensadas de tardoz.

Estes provetes foram secos numa estufa de laboratório, numa primeira fase durante 24h a 60°C e depois mais 24h a 120°C.

Todos os provetes foram referenciados, quanto ao resíduo incorporado e a respectiva percentagem, e cozidos num forno Welko (TA463 Máq.125) com 93,72 metros de comprimento, segundo as curvas de cozedura das figuras 8 e 9.

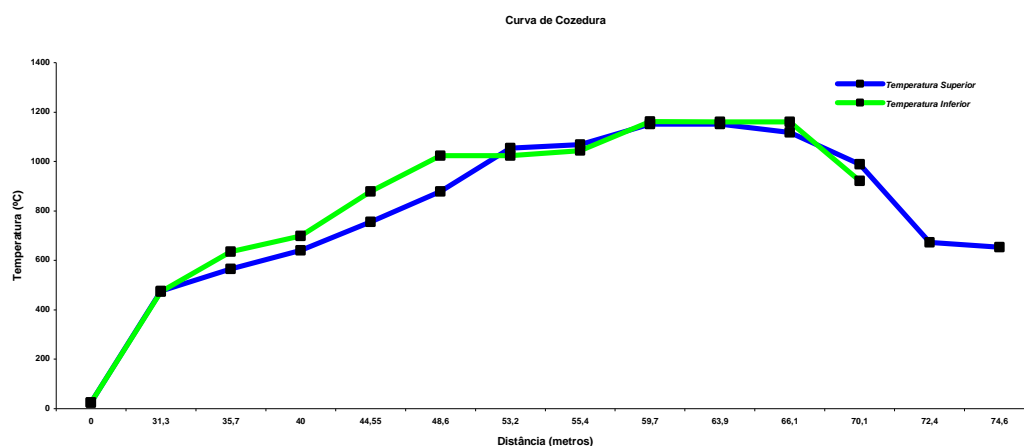


Figura 8 – Curva de cozedura (temperatura vs espaço)

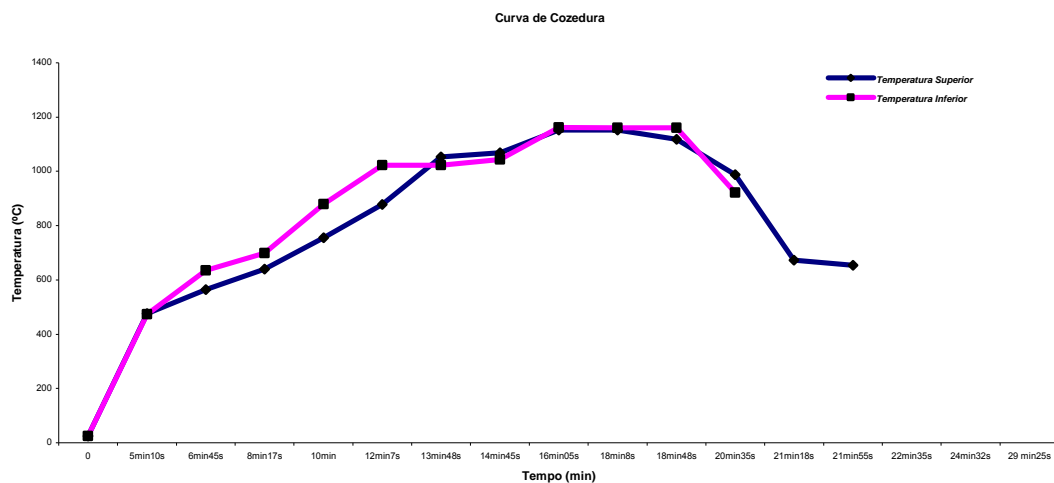


Figura 9 – Curva de cozedura (temperatura vs tempo).

2.1.3.2. Caracterização física

Com os provetes cozidos de cada série e com diferentes percentagens de resíduo adicionada, procedeu-se a um conjunto de ensaios, com o objectivo de determinar a influência da adição de cada resíduo nas características físicas do produto intermédio e acabado:

- Expansão em cru e contracção em cozido (EN ISO 10545-2: 1995);
- Cor (EN ISO 10545-16: 1999);
- Resistência mecânica em cru e cozido (EN ISO 10545-4: 1995);
- Porosidade (EN ISO 10545-3: 1995);
- Densidade aparente (EN ISO 10545-3: 1995);
- Índice de absorção de água (EN ISO 10545-3: 1995).

Os procedimentos de trabalho para cada ensaio encontram-se descritos no anexo 1, bem como a norma que serviu de base ao ensaio.

2.1.3.3. Caracterização térmica

Para caracterizar termicamente a influência da adição dos resíduos de produção na pasta 0, efectuou-se uma análise térmica dilatométrica às pastas de cada série com 2,5% e 7,5% de adição de resíduo, segundo a norma EN ISO 10545-8. A escolha das amostras com 2,5% e 7,5%, deve-se ao facto de serem os valores que estarão, em princípio, mais próximos dos que irão ser usados na realidade, atendendo às quantidades geradas. Para além disso, o ensaio de determinação do coeficiente de dilatação térmica linear é demorado. Se a avaliação dilatométrica fosse estendida a todos os resíduos e a todos os níveis de incorporação estaríamos a comprometer a realização dos ensaios correntes de controlo de produção da empresa. Assim, com 2,5% e 7,5% conseguimos verificar o efeito do aumento quantitativo do resíduo no comportamento térmico do produto final.

A dilatometria mede as variações dimensionais sofridas pela amostra quando sujeita a aquecimento progressivo, a velocidade constante até se atingir uma temperatura pré-determinada (1000°C, nos ensaios realizados). As variações dimensionais detectadas nesta análise podem dever-se à eliminação de gases ou vapores presentes na amostra, a reacções e transformações polimórficas e transformações inerentes ao processo de sinterização.

As análises dilatométricas deste trabalho foram realizadas no Laboratório Cerâmico da CINCA na Unidade de Produção de Fiões, tendo-se usado um dilatómetro Netzsch (modelo 402 EP), dotado de um programa de aquisição de dados, permitindo a realização de ensaios até 1100°C. Nas análises realizadas, usou-se uma velocidade de aquecimento de 5°C/min, desde a temperatura ambiente até aos 100°C e daí até 500°C usou-se uma velocidade de 10°C/min.

CAPÍTULO 3

Apresentação e Discussão dos Resultados

Neste capítulo, apresentam-se os resultados obtidos nos ensaios de caracterização das matérias-primas, dos resíduos e das pastas cozidas, preparadas com diferentes percentagens de resíduos incorporados, de modo a interrelacionar as características obtidas no produto acabado, com a adição de diferentes percentagens de cada resíduo de produção.

O trabalho experimental desenvolvido divide-se em três partes distintas, cada parte com caracterização experimental específica:

Parte 1 – Matérias – primas

- Análises químicas (anexo 2)
- Análises de raio x (anexo 3)

Parte 2 – Resíduos de Produção Industrial

- Análises químicas (anexo 2)
- Análises de raio x (anexo 3)
- Análises Térmicas Gravimétricas (ATG) e Análises Térmicas Diferenciais (anexo 4)

Parte 3 – Pastas Cozidas com adição de diferentes percentagens de resíduos

- Expansão em cru e contracção em cozido (anexo 5)
- Medição da cor (anexo 6)
- Resistência mecânica em cru e cozido (anexo 7)
- Porosidade (anexo 8)
- Densidade aparente (anexo 9)
- Índice de absorção de água (anexo 10)
- Coeficiente de dilatação térmica linear (anexo 11)
- Densidade (anexo 12)

3.1 Resultados experimentais

3.1.1 Matérias – Primas

3.1.1.1. Argilas

As argilas que compõem a pasta cerâmica nesta indústria são em tudo semelhantes (ver tabela 11).

Tabela 11 – Composição química dos 5 barros que compõem a pasta cerâmica.

Óxido	Barro 1	Barro 2	Barro 3	Barro 4	Barro 5
SiO ₂	59,5	55,0	62,6	66,0	50,3
Al ₂ O ₃	24,6	23,1	21,6	18,6	27,5
Fe ₂ O ₃	2,8	2,4	2,7	2,9	2,5
CaO	0,06	0,3	0,09	0,6	0,1
MgO	0,2	0,5	0,4	0,5	0,8
Na ₂ O	0,07	0,1	0,1	0,1	0,1
K ₂ O	1,2	1,8	2,1	2,2	2,0
TiO ₂	0,7	0,6	0,8	0,	0,7
P ₂ O ₅	0,07	0,09	0,06	0,05	0,05
MnO	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Cr ₂ O ₃	0,01	0,009	0,01	0,01	0,01

Conforme já indicado, o facto de existirem 5 argilas na composição da pasta está directamente relacionado com factores de natureza económica. No entanto, neste caso, para além de não ocorrer uma dependência directa de um único fornecedor, como se trata de matérias-primas naturais, e por isso susceptíveis de oscilações de composição, tais oscilações terão um impacto mais reduzido, se a quantidade representativa na composição da pasta for menor.

As análises por DRx revelaram a presença de quartzo, nacrite e moscovite, verificando-se também em alguns deles a presença de microclina e ilite.

As respectivas análises são remetidas para o Anexo 3.

3.1.1.2. Areia

As areias usadas na pasta cerâmica também são semelhantes em termos de composição química e fases cristalinas detectadas. São compostas maioritariamente por quartzo, tendo-se confirmado por DRx a presença de microclina e kornelite.

Tabela 12 – Composição química das areias da pasta cerâmica.

Óxido	Areia 1	Areia 2
SiO ₂	96,0	97,6
Al ₂ O ₃	1,4	0,6
Fe ₂ O ₃	0,1	0,5
CaO	0,07	0,1
MgO	0,03	0,04
Na ₂ O	0,1	0,06
K ₂ O	0,2	0,1
TiO ₂	0,1	0,1
P ₂ O ₅	0,03	0,03
MnO	0,02	0,01
Cr ₂ O ₃	< 0,01	< 0,001
Perda ao rubro		0,5

As transformações destes polimorfos uns nos outros é lenta e acompanhada por variações de volume. Termodinamicamente, o polimorfo estável abaixo dos 870°C é o quartzo, a tridimite é estável entre 870°C e 1470°C e a cristobalite é estável acima de 1470°C. Contudo, a presença de impurezas e a utilização de condições de não-equilíbrio poderão conduzir a situações em que podemos ter, à temperatura ambiente, formas de sílica de alta temperatura. Por exemplo, o aquecimento a 1000°C da *sílica fume* (subproduto das indústrias do ferro-silício e do silício), constituído por partículas muito finas (diâmetro médio 0,1 µm) de sílica amorfa, gera um produto em que a única fase cristalina é a cristobalite.

Um dos principais requisitos para a pureza da areia, está relacionada com o baixo teor em óxidos corantes, nomeadamente o teor em Fe₂O₃, que não deve exceder 0,05%, para a areia de melhor qualidade ^[13]. Acima de 1%, a cor branca fica comprometida e acima de 4% já se verifica uma coloração avermelhada no

produto cozido. Na Tabela 12, a Areia 2 não obedece a estes padrões de qualidade. Normalmente, o óxido de ferro encontra-se na periferia dos grãos de quartzo, formando uma película na sua superfície ^[20].

O quartzo é muito importante no que concerne ao controlo da expansão térmica do produto e o seu teor pode ser modificado, de modo a ajustar o seu valor.

As análises por DRx, realizadas a estas duas areias, comprovam a presença de feldspato potássico (microclina) e sulfato de ferro hidratado (kornelite), resultante da oxidação dos sulfuretos de ferro.

3.1.1.3. Dolomite

Sob o ponto de vista químico, a dolomite corresponde à fórmula dum carbonato duplo de cálcio e magnésio, com igual número de átomos de Mg e Ca. É um material cristalograficamente bem definido, com distribuição ordenada dos planos de cálcio e de magnésio na estrutura cristalina romboédrica ^[21].

A análise por DRx da dolomite usada na composição da pasta 0, revelou a presença de calcite (CaCO_3) e dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) (figura 11).

A análise química da tabela 13, mostra um substancial acréscimo de CaO, relativamente à estequiometria da dolomite pura (30,4% de CaO, 21,7% de MgO e 47,8% de CO_2). Deste modo, estamos na presença de uma mistura em que a calcite representa cerca de 41% (ponderal) e a dolomite aproximadamente 53%. As quantidades anteriores foram determinadas considerando que toda a magnésia da composição química resulta da dolomite, que a dolomite possui a composição teórica e que toda a cálcia restante (deduzida a cálcia da dolomite) se encontra na sob a forma de calcite, na mistura.

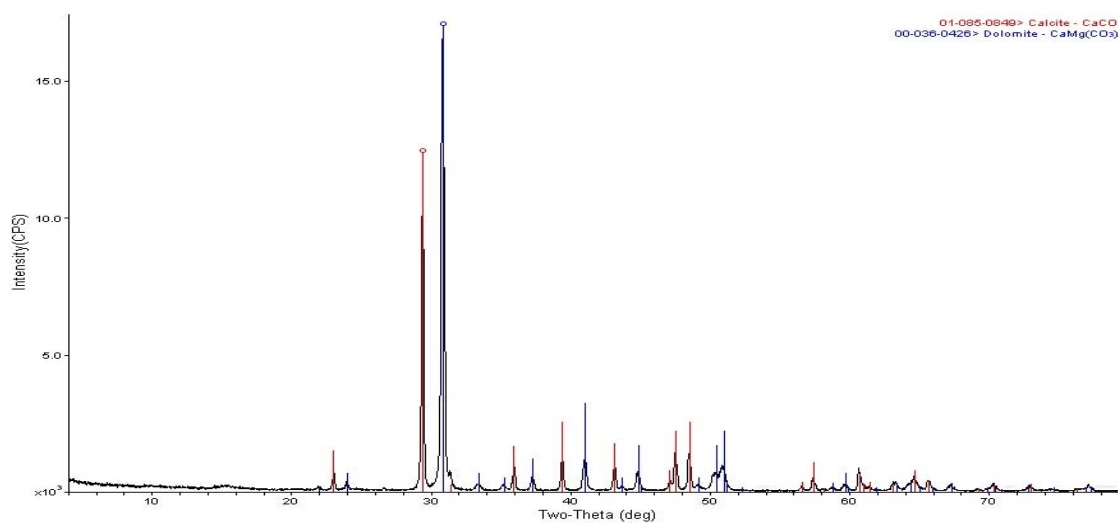


Figura 10 – Difractograma de Rx da amostra de Dolomite. Fases cristalinas identificadas: calcite e dolomite.

A decomposição da dolomite por acção do calor tem sido largamente estudada, devido ao seu interesse mineralógico e industrial.

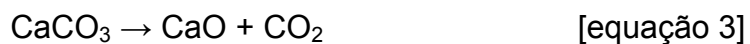
Tabela 13 – Análise química da dolomite

Óxido	%
SiO ₂	4,0
Al ₂ O ₃	0,8
Fe ₂ O ₃	0,5
CaO	38,8
MgO	11,4
Na ₂ O	0,04
K ₂ O	0,07
TiO ₂	0,03
P ₂ O ₅	0,02
MnO	0,01
Cr ₂ O ₃	<0,001
Perda ao Rubro	44,1%

Os produtos da decomposição da dolomite dependem da pressão parcial do CO₂ na atmosfera de decomposição, e podem ocorrer numa única etapa ou em duas etapas distintas. Se a pressão do CO₂ na atmosfera em que ocorre a reacção for baixa, a decomposição ocorre numa única etapa correspondente à reacção:



Se a pressão de CO_2 for elevada, a decomposição ocorre em duas etapas sucessivas:



A segunda reacção (equação 3) ocorre a uma temperatura mais elevada.

No entanto, não existe um valor definido quanto à pressão de CO_2 à qual ocorre a transição de uma para duas reacções.^[21]

A decomposição da dolomite inicia-se por volta dos 700°C e, quando ocorre em duas etapas, aceita-se que a segunda reacção ocorre por volta dos 880°C (decomposição do CaCO_3), e são geralmente caracterizadas nas ATD por um ou dois picos endotérmicos por volta dessa temperatura.

3.1.1.4. Caulinos

O caulino é uma matéria-prima do mesmo tipo das argilas, com maior tamanho de partícula que estas e com a particularidade de apresentar cor clara, o que contribui para que os produtos cozidos apresentem cores tendencialmente claras. Para além disso, o seu elevado teor em alumina confere-lhe uma elevada refractariedade, o que contribui para a estabilidade dos produtos durante a cozedura.

Na composição da pasta cerâmica utilizam-se dois caulinos, cuja composição química se apresenta na tabela 14.

Tabela 14 – Composição química dos caulinos usados na pasta cerâmica.
(% ponderal)

Composto	Caulino 1 (%)	Caulino 2 (%)
SiO ₂	56,9	49,2
Al ₂ O ₃	26,9	32,9
Fe ₂ O ₃	1,7	1,5
CaO	0,1	0,02
MgO	0,4	0,1
Na ₂ O	0,1	0,07
K ₂ O	2,7	1,2
TiO ₂	0,2	0,5
P ₂ O ₅	0,1	0,1
MnO	0,01	0,01
Cr ₂ O ₃	0,004	0,007
Perda ao Rubro	10,7	13,9

A análise por DRx revela que o principal mineral argiloso presente é a caulinite/nacrite, ocorrendo, também, quartzo e moscovite. As composições químicas da tabela 14 e o difractograma da figura 11 mostram ainda que o caulino 1 é rico em quartzo, atendendo ao seu elevado teor em SiO₂ e aos dois difractogramas das figuras 11 e 12. O caulino 2 é um caulino mais rico (maior concentração de fase argilosa) que o caulino 1, como também se pode concluir a partir dos valores do teor em alumina (maior no caulino 2) e das perdas ao rubro (maior no caulino 2).

Os folhetos estruturais da caulinite são compostos pela associação de uma folha tetraédrica de sílica com uma folha octaédrica de gibsita e/ou brucite. A ligação entre camadas estruturais adjacentes é feita por ligações de hidrogénio entre átomos O²⁻ e grupos de OH⁻ de planos atómicos justapostos ^[12].

Independentemente da energia que caracteriza esta espécie de caulinite, durante a cozedura, entre 500°C e 700°C, todos os grupos OH são eliminados.

Os oxigénios apicais da folha tetraédrica da caulinite apontam todos na direcção da folha octaédrica, e situam-se num plano comum com O²⁻ e OH⁻ desta folha ^[22]. Mellor e Scott (1924) consideraram que a desidratação da caulinite completa-se

acima de 500°C ^[15]. Após a libertação dos iões OH⁻, não ocorre nenhuma reacção até cerca de 950°C, e a esta temperatura detecta-se a nucleação da mulite, que aumenta com a temperatura. A natureza dos produtos formados na reacção exotérmica que ocorre entre 950-1000°C tem sido objecto de estudos variados, sem que haja consenso relativamente ao assunto. É normalmente aceite que da reacção resulta mulite primária, a qual se forma só depois do colapso da estrutura da caulinite prévia, que permanece, mesmo depois da saída dos grupos OH⁻. Contudo, segundo Colegrave e Rigby (1952), ^[15] forma-se γ – Al₂O₃ que, devido à acção inibitória da sílica presente, não ocorre a temperatura inferiores.

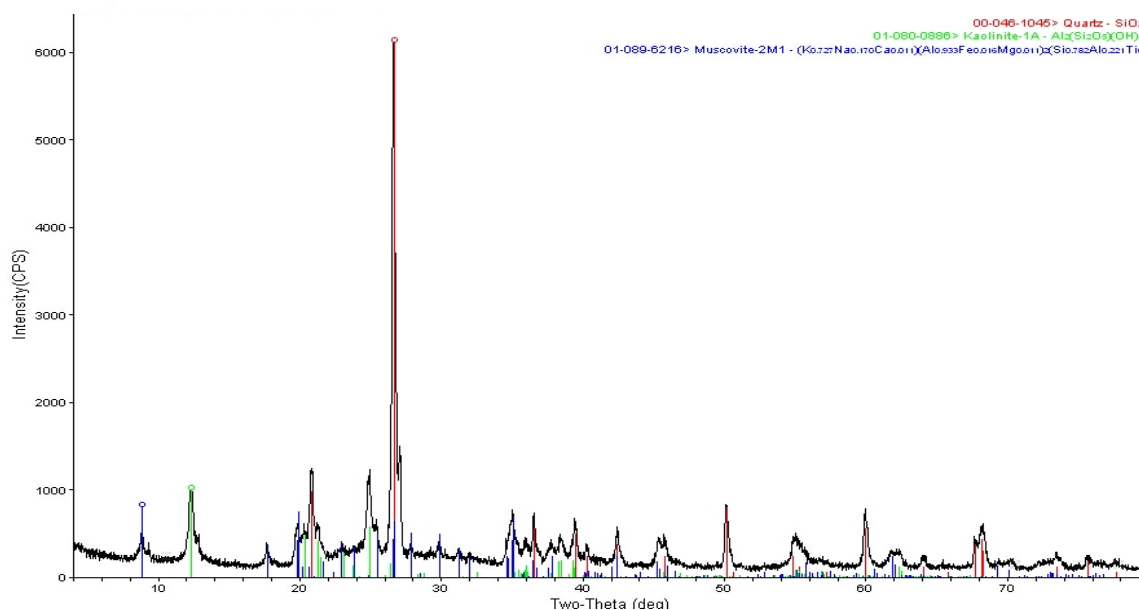


Figura 11 – Difractograma de Rx realizado a amostra do caulino 1. Fases cristalinas identificadas: quartzo, caulinite e moscovite.

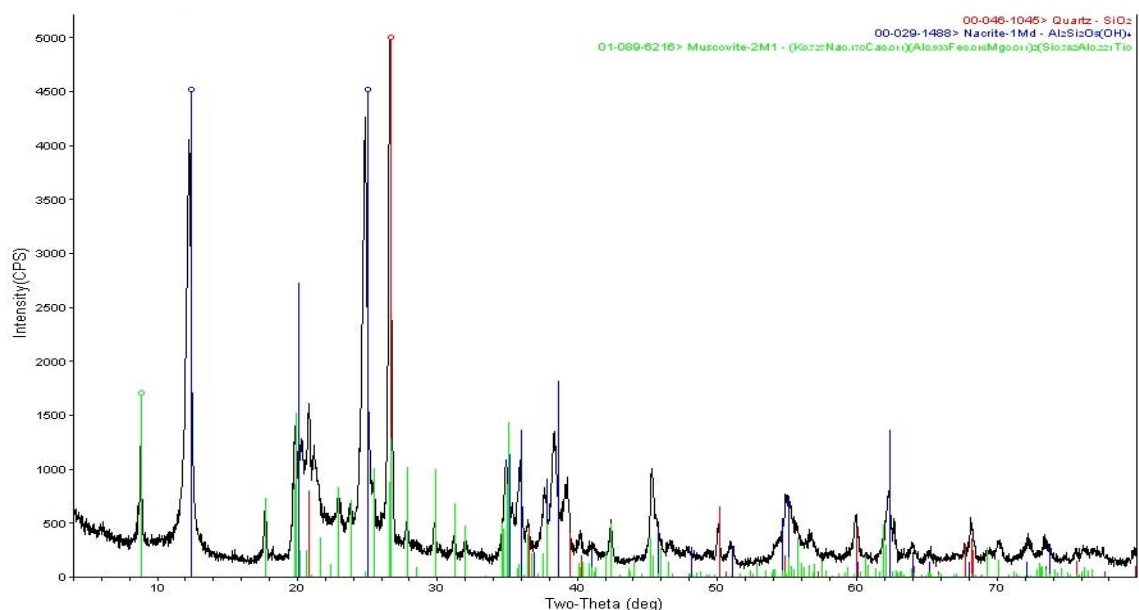


Figura 12 – Difractograma de Rx realizado a amostra do caulino 2. Fases cristalinas identificadas: quartzo, nacrite e moscovite.

3.1.2 Resíduos de Produção Industrial

3.1.2.1 Resíduos de Tintas e Vidrados

Os resíduos de tintas e vidrados não são incorporados isoladamente na pasta, mas antes misturados numa percentagem de 17,1% numa lama resultante do tratamento das águas residuais industriais, que é incorporada numa percentagem de 1,2% sobre a composição da pasta, ou seja, os resíduos de tintas e vidrados são incorporados numa percentagem de 0,17% na composição geral da pasta cerâmica de produção. A este valor tem que se adicionar a percentagem relativa à presença de tintas e vidrados no caco vidrado cozido, o que equivale a 0,59%, e nos resíduos de rectificação de revestimento e pavimento que representa 0,014%. No total, temos cerca de 0,78% de resíduo de tintas e vidrados, introduzidos actualmente na composição geral da pasta cerâmica de produção da unidade de produção da CINCA – Mealhada.

Os sólidos húmidos resultantes deste processo de separação representam quantidades superiores a 12 m³/mês^[23].

Estes resíduos ou lamas são totalmente incorporados na pasta cerâmica da produção, caso contrário seriam depositados em aterros.

Estes resíduos são constituídos basicamente por restos de vidrados e tintas de produção por isso a sua composição é semelhante à de um vidrado (figura 13). Na tabela 15 são definidos intervalos habituais de variação da composição, bem como a composição deste resíduo da CINCA, determinado por análise química (ICP or ICP-ES – Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometer) à data de Janeiro de 2008.

Tabela. 15 – Composição química dos resíduos de E.T.A.R.I. (CINCA) e intervalo de valores habituais.

Composto	Intervalo de Valores	
	(% ponderal)	Amostra CINCA
SiO ₂	40 – 60	56,7
Al ₂ O ₃	5 – 15	11,9
B ₂ O ₃	0 -10	1,3
Fe ₂ O ₃	0,1 – 5	0,3
CaO	5 – 15	8,9
MgO	0,5 – 3	1,7
Na ₂ O	0,5 – 3	1,9
K ₂ O	0,5 – 3	3,3
TiO ₂	0 – 7	0,1
ZrO ₂	1 – 15	0
PbO	0,1 -15	0
BaO	0,1 – 3	0
ZnO	1 – 8	2,9

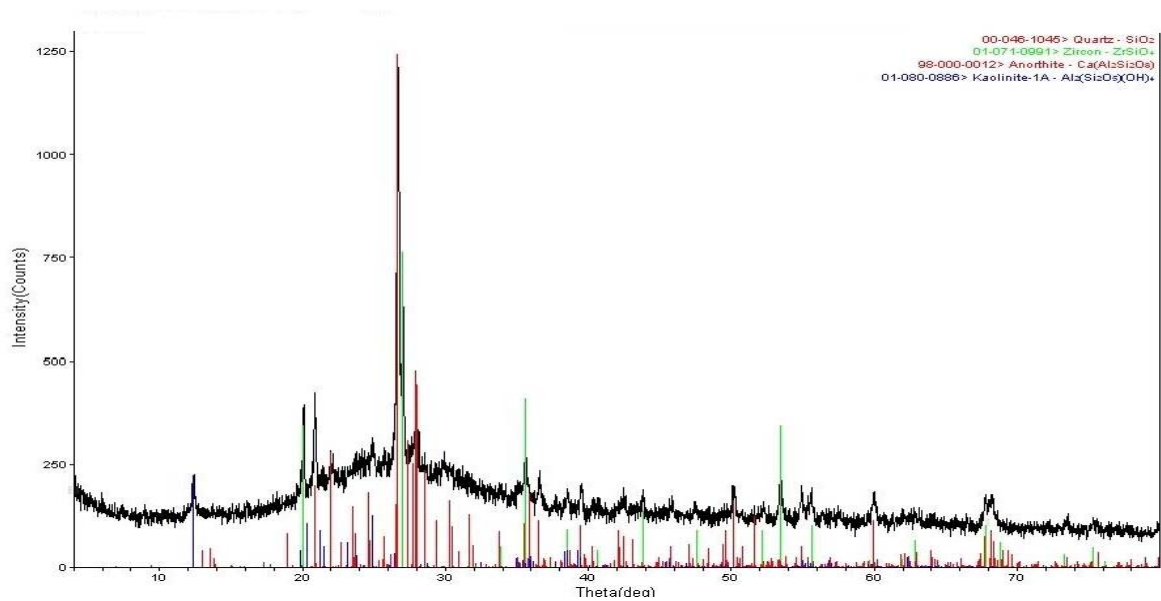


Figura 13 – Difractograma de Rx realizado a amostra do resíduo de tintas e vidrados. Fases cristalinas identificadas: quartzo, zircão, anortite e caulinite.

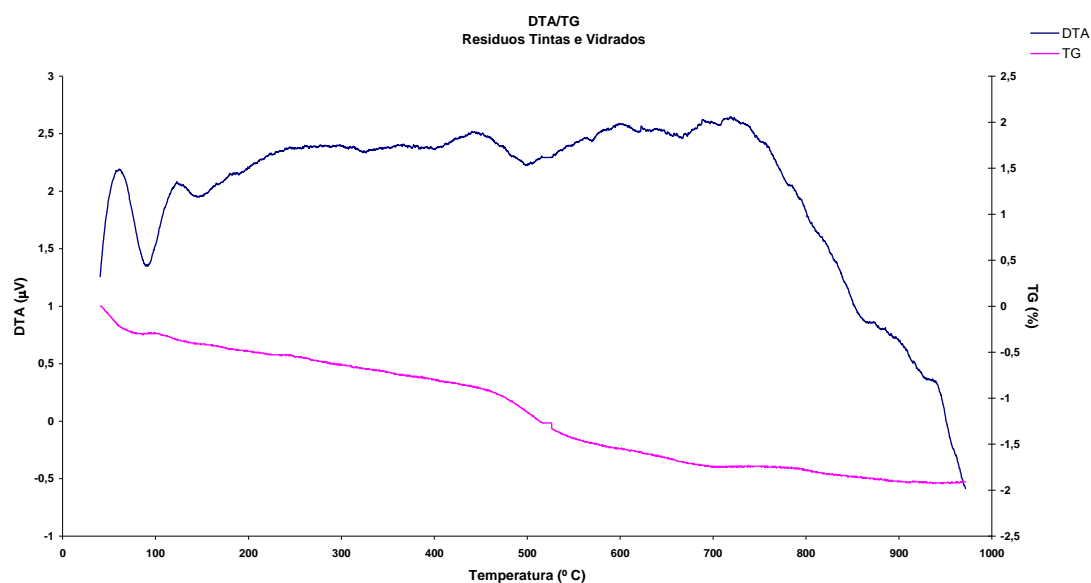


Figura 14 – ATD e ATG do resíduo de tintas e vidrados

Considerando que se utiliza entre 0,9 a 1,2 kg de vidrado seco por metro quadrado de produto e admitindo a perda de vidrado entre 10 a 12% ^[24] do total aplicado, a produção de resíduo seco deverá situar-se entre 0,09 e 0,15 kg/m². Isto significa que para uma unidade com uma produção nominal de 12.000 m²/dia

de revestimentos cerâmicos vidrados, as lamas secas geradas atingirão valores entre 1080 e 1800 kg/dia.

Nas análises por difracção de raios x (figura 13), e análise térmica diferencial, (figura 14) realizadas a este resíduo, verificou-se a presença de Nacrite (caulinite) – $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, com origem no agente suspensor dos vidrados (caulino), Anortite – $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ e Silicato de Zircónio (zircão) – ZrSiO_4 E Quartzo (SiO_2).

A figura 14, mostra o gráfico de ATD e ATG do resíduo de tintas e vidrados. A ATD revela-nos a ocorrência de dois picos endotérmicos, entre a temperatura ambiente e 200°C. As estes dois picos endotérmicos correspondem perdas de massa na curva ATG. O primeiro pico relaciona-se com a libertação da água livre ou muito fracamente ligada e o segundo à libertação da água mais fortemente ligada, como é o caso da água adsorvida à superfície das partículas e da água retida nos poros finos.

Com início a cerca de 400°C, a curva de ATD revela a ocorrência de um pico exotérmico, sobreposto a um outro endotérmico com máximo a 520°C e fim à volta dos 620°C. A estes dois picos corresponde uma rápida perda de massa, como é vidente na curva de ATG. O primeiro pico exotérmico deve relacionar-se com a oxidação da matéria orgânica dos aditivos usados na preparação dos vidrados e das tintas serigráficas. O segundo pico endotérmico deverá corresponder à decomposição do caulino usado como agente suspensor na preparação dos vidrados.

A 573°C ocorre um ligeiro pico endotérmico, devido à transformação do quartzo presente de α para β (reacção reversível no arrefecimento).

A partir dos 700°C ocorre fusão do resíduo, com uma reacção de tendência endotérmica.

Refira-se que a perda de massa total é de 2%, dos quais 0,5% correspondem à eliminação da água livre, da água adsorvida e da água dos poros e 0,75% às decomposições que ocorrem entre os 450°C e os 700°C.

3.1.2.2 Resíduos de Peneiração da Pasta dos Diluidores

Os resíduos dos diluidores tem origem na peneiração efectuada à suspensão “pasta completa”, resultante da mistura das suspensões de barros e caulinos com as suspensões descarregadas dos moinhos Alsing. Diariamente, produzem-se cerca 4000 kg de resíduos, constituídos por areias de quartzo, micas, nacrite, calcite e dolomite, como ser mostra no difractograma da figura 15.

Do ponto de vista químico, o SiO_2 é o óxido dominante. Realça-se o elevado teor em Fe_2O_3 , que atinge 3% (tabela 16). Em resumo, a composição mineralógica e química destes resíduos traduz a natureza dos componentes da pasta.

Quando se adiciona este resíduo à composição da pasta, retira-se a percentagem equivalente em areia, isto porque o resíduo dos diluidores é constituído maioritariamente por areias de quartzo (SiO_2) e representa apenas 2% na composição da pasta total.

A perda a rubro deste resíduo é de 6,3% (anexo 2), é dos resíduos que mais massa perde, devido à libertação de CO_2 , resultante da decomposição da calcite e da dolomite (figura 15).

A curva de ATD da figura 16 revela a ocorrência dum primeiro pico endotérmico com máximo em torno dos 85°C e fim a cerca de 120°C. Só por si, a perda de massa associada a este pico endotérmico representa cerca de 4%, dum total de 8,5% até 1000°C, como se mostra na curva de ATG. Trata-se da perda de água livre, água adsorvida e água zeolítica.

Após o pico endotérmico anterior, segue-se uma reacção exotérmica, detectada pela subida gradual da temperatura no compartimento da amostra, entre 120°C e 450°C, a que corresponde uma perda gradual de peso, que representa cerca de 2% da perda total, normalmente relacionada com a decomposição e combustão da matéria orgânica presente e a decomposição dos hidróxidos de ferro. Tipicamente, estes hidróxidos decompõem-se entre 220-360°C, como se pode observar nas curvas de ATD (pico endotérmico ligeiro) e ATG (acentuação da velocidade de perda de peso) naquele intervalo.

Tabela. 16 – Composição química do resíduo dos Diluidores.

Composto	Resíduo dos Diluidores (% ponderal)	Areia (% ponderal)
SiO ₂	79,5	97,6
Al ₂ O ₃	6,7	0,6
Fe ₂ O ₃	3,0	0,5
CaO	2,4	0,04
MgO	0,8	0,1
Na ₂ O	0,1	0,06
K ₂ O	0,7	0,1
TiO ₂	0,2	0,1
P ₂ O ₅	0,05	0,03
MnO	0,01	0,01
Cr ₂ O ₃	0,005	<0,001
Ba ppm	399	66
Ni ppm	13	6
Sr ppm	32	7
Zr ppm	329	251
Y ppm	13	7
Nb ppm	<5	<5
Sc ppm	5	1
Perda ao Rubro	6,3	0,5

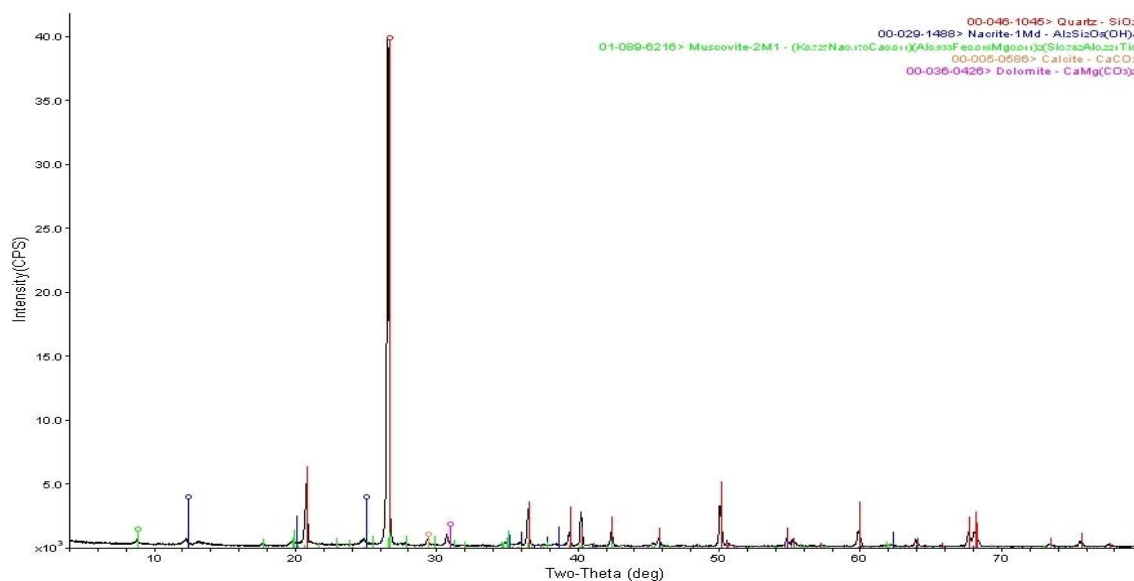


Figura 15 – Difractograma de Rx realizado a amostra do resíduo dos diluidores. Fases cristalinas identificadas: quartzo, nacrite, moscovite, calcite e dolomite.

Seguem-se dois picos endotérmicos, entre 450°C e 600°C. O primeiro é acompanhado duma perda de peso de 1% e ao segundo não corresponde uma perda de peso específica. Estes picos estão relacionados com a decomposição dos minerais argilosos presentes (o primeiro) e a transformação do quartzo (o segundo).

Dos 600°C até 1000°C, observa-se a ocorrência de três picos endotérmicos e um exotérmico: o primeiro pico endotérmico entre 700-800°C, o segundo pico endotérmico entre 800°C-870°C, o terceiro pico endotérmico entre 870°C-930°C e o pico exotérmico final entre 930°C-1000°C. Os três picos endotérmicos ocorrem dentro do intervalo de temperaturas onde sucessivamente se decompõem os carbonatos (dolomite e calcite) e a moscovite.

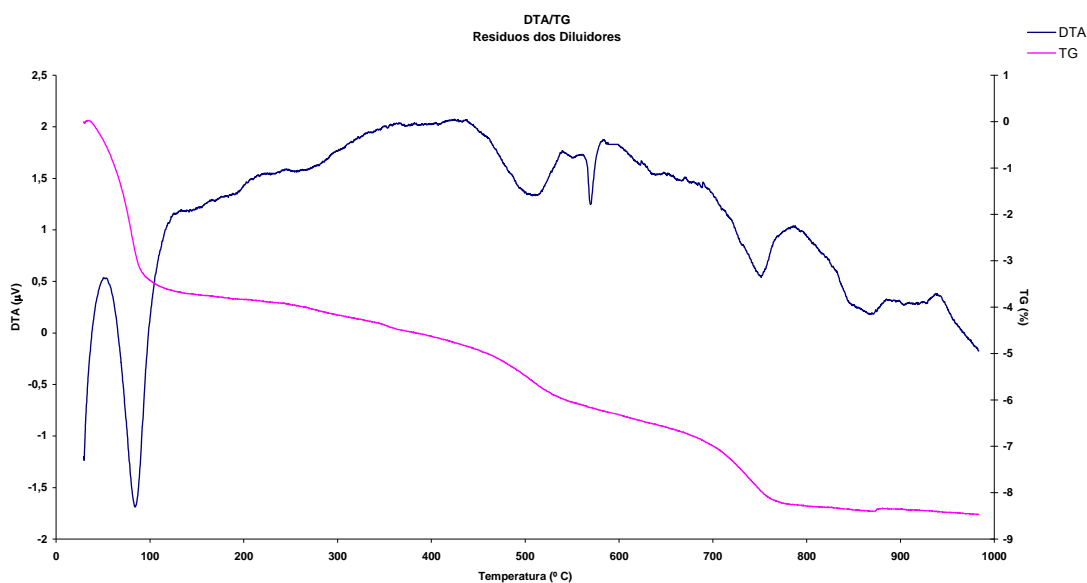


Figura 16 – ATD e ATG do resíduo dos diluidores.

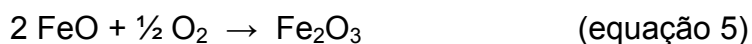
Contudo, a curva de ATG apenas evidencia uma rápida perda de massa no intervalo de temperatura correspondente ao do primeiro pico endotérmico, não se detectando qualquer variação brusca de peso nos intervalos de temperatura correspondentes aos dois picos endotérmicos seguintes. A camuflagem, devido à pequena quantidade de material que sofre transformação, ou devido à pequena perda de peso associada à transformação, ou mesmo devido à sobreposição de

picos de transformação, é frequente em ATD/ATG, não permitindo identificar correctamente o que é devido a quê.

As perdas de peso observadas pela decomposição dos hidróxidos de ferro que se referiu, e que ocorrem entre 220-360°C, são inferiores às de outros minerais, uma vez que se regista a soma dos efeitos de duas reacções:



Ocorrendo mais tarde:



O que faz ganhar, na oxidação cerca de metade do peso perdido na desidratação^[11].

3.1.2.3 Caco Cozido

O caco cozido é um resíduo gerado entre a primeira e a segunda cozedura. Representa 48,3% do total da produção de resíduos e é incorporado na composição da pasta numa percentagem média de 10,3%.

A sua composição é semelhante à da pasta cozida que lhe deu origem, e a sua função na composição é estruturante. Forma uma estrutura tipo esqueleto no produto acabado, e não sofre alterações durante a cozedura, excepto no que respeita à transformação do quartzo livre que contenha.

Na tabela 17 apresenta-se a composição química do caco cozido. Este resíduo apresenta uma baixa perda ao rubro (0,5%), porque todas as reacções possíveis já ocorreram.

Os provetes preparados com diferentes quantidades deste resíduo apresentaram uma cor igual à do padrão (pasta 0) (anexo 6).

Tabela. 17 – Composição química do Caco cozido.

Composto	Caco cozido (% ponderal)
SiO ₂	65,2
Al ₂ O ₃	16,1
Fe ₂ O ₃	1,8
CaO	10,6
MgO	2,7
Na ₂ O	0,3
K ₂ O	1,5
TiO ₂	0,4
P ₂ O ₅	0,07
MnO	0,01
Cr ₂ O ₃	0,008
Ba ppm	818
Ni ppm	15
Sr ppm	76
Zr ppm	1026
Y ppm	22
Nb ppm	12
Sc ppm	8
Perda ao Rubro	0,5

Na análise por difracção de Rx deste resíduo, constata-se a presença de quartzo, calcite e anortite (figura 17).

Não se realizaram as análises térmicas a este resíduo, porquanto não são de esperar alterações, dentro do intervalo de temperatura usado nos ensaios de ATD e ATG.

Realça-se, neste resíduo, a presença de calcite, o que traduz uma decomposição incompleta, devido ao uso dum ciclo de cozedura muito rápido e uma temperatura de cozedura não suficientemente elevada, para que toda a calcite se decomponha. Como se verá mais adiante, no produto vidrado ainda se identifica a fase cristalina calcite, uma vez que a temperatura a que se realiza a segunda cozedura é inferior à da primeira. Crer-se que os inconvenientes que podem resultar da presença de calcite no produto se situam a um nível muito localizado,

nas partículas de calcite ou dolomite originais, muito embora os efeitos se possam estender a todo o volume, atendendo à elevada quantidade de calcite na composição.

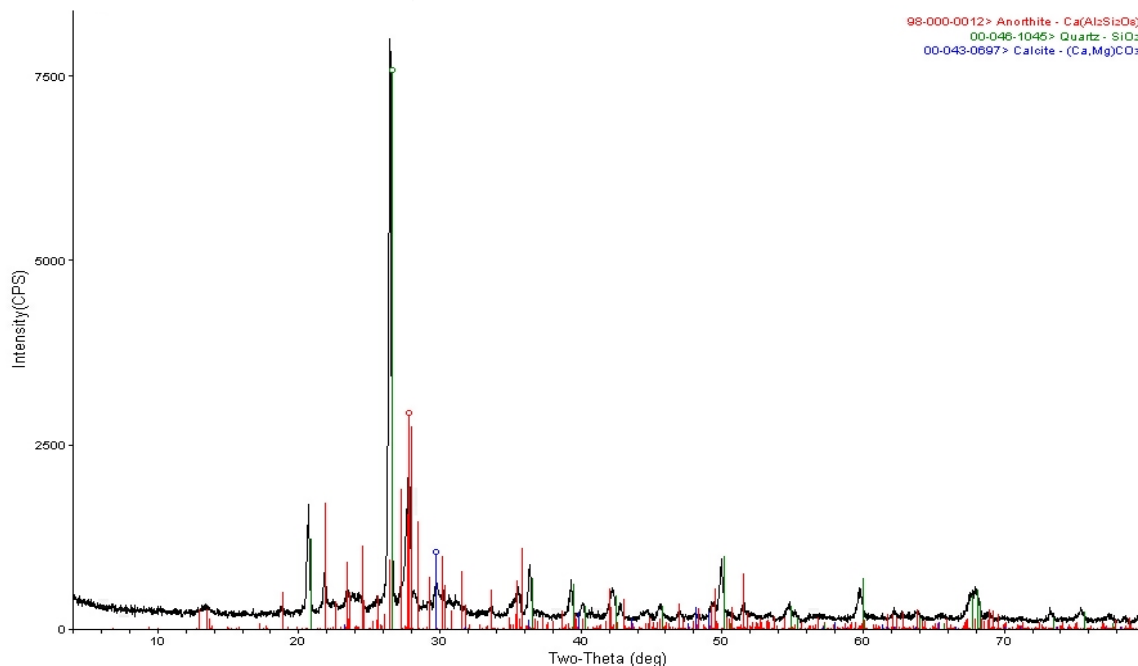


Figura 17 – Difractograma de Rx realizado a amostra do resíduo caco cozido. Fases cristalinas identificadas: anortite, quartzo e calcite.

Comparando os coeficientes de expansão térmica das três fases cristalinas presentes, verifica-se que a calcite, para além de apresentar um coeficiente de expansão térmica muito elevado na direcção do eixo cristalográfico c, também apresenta um comportamento dilatométrico fortemente anisotrópico, com um coeficiente linear de expansão térmica a 100°C igual a $235,8 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ na direcção do eixo cristalográfico c e um coeficiente é negativo e igual a $-52,2 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, na direcção perpendicular àquela; o coeficiente de expansão térmica do quartzo (à temperatura ambiente) é igual a $133 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ na direcção c e $70 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ na direcção perpendicular; a anortite apresenta um coeficiente, entre 20 e 1000°C, igual a $110 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ [25, 26].

3.1.2.4 Caco Cozido Vidrado

O caco cozido vidrado pode ter origem em produto não conforme derivado de falhas do processo e/ou de ajustes de equipamentos ou procedimentos de trabalho recorrentes no dia-a-dia industrial.

Este resíduo representa 13,2% do total de resíduos industriais gerados no processo, e é incorporado numa percentagem de 2,8% na composição da pasta. É de salientar que cerca de 7,5% do resíduo representa o vidrado presente.

Tabela. 18 – Composição química do Caco cozido vidrado.

Composto	Caco Cozido Vidrado (% ponderal)
SiO ₂	64,6
Al ₂ O ₃	16,0
Fe ₂ O ₃	1,7
CaO	10,9
MgO	2,7
Na ₂ O	0,4
K ₂ O	1,6
TiO ₂	0,4
P ₂ O ₅	0,07
MnO	0,01
Cr ₂ O ₃	0,008
Ba ppm	1533
Ni ppm	15
Sr ppm	97
Zr ppm	2388
Y ppm	25
Nb ppm	8
Sc ppm	8
Perda ao Rubro	0,5

O caco cozido vidrado e o caco cozido não-vidrado, depois de britados, são armazenados numa tulha, antes de serem adicionados à carga dos moinhos de preparação de pastas.

Na tulha, estes dois resíduos estão misturados, e diariamente torna-se difícil quantificar a presença de um e outro na pasta. Contudo fazendo uma estimativa

anual usando os dados da produção, afirmar-se que do total de caco produzido no processo fabril, 78,6% é caco cozido e 21,4% é caco cozido vidrado, e juntos são incorporados numa percentagem de 13,1% da composição geral da pasta de produção.

A composição química do caco vidrado é em tudo semelhante à do caco cozido normal, (tabelas 17 e 18), diferindo apenas nos teores em Ba e Zr, elementos típicos da composição dos vidrados.

A análise por difracção de Rx deste resíduo (figura 18) mostrou que as fases cristalinas presentes são em tudo idênticas às que foram identificadas no caco cozido não-vidrado: quartzo, calcite e anortite. Repete-se, aqui, o que ficou dito relativamente à análise que fizemos para o caco cozido não-vidrado.

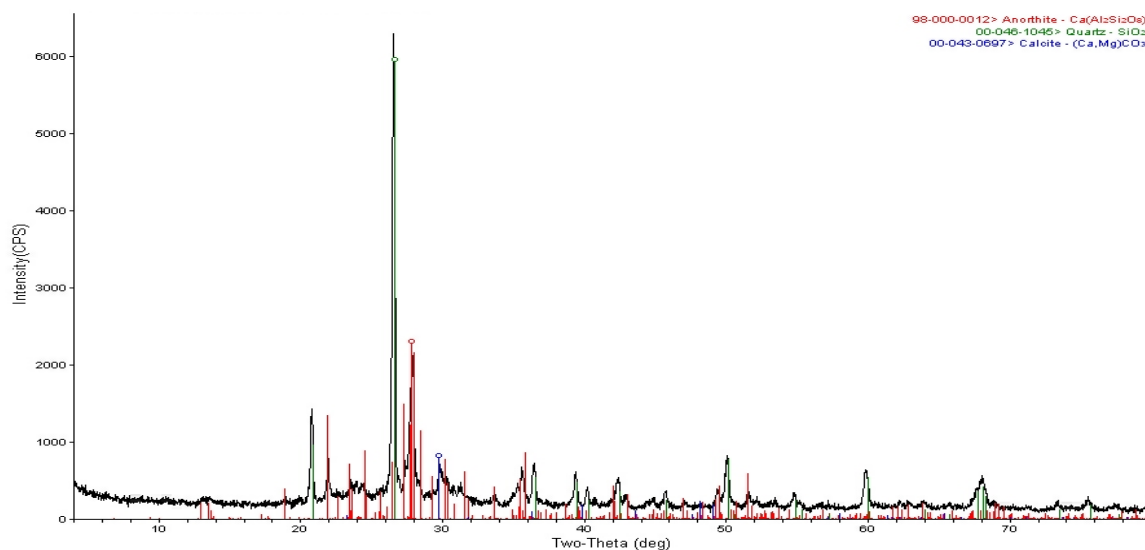


Figura 18 – Difractograma de Rx realizado a amostra do caco cozido vidrado. Fases cristalinas identificadas: quartzo, calcite e anortite.

3.1.2.5 Areias das Lavagens da Secção de Preparação de Pastas

As areias resultantes das lavagens da secção de preparação de pastas têm origem em resíduos resultantes das operações de lavagem dos equipamentos e pavimentos da secção de preparação de pasta.

Estes resíduos, na forma de suspensão, são enviados para o tanque do sistema de despoeiramento, onde são misturados com outras suspensões contendo resíduos da mesma natureza. Após homogeneização, são misturados com os resíduos da E.T.A.R.I. e os sólidos resultantes são incorporados na composição da pasta cerâmica. A água resultante, ainda com alguns finos em suspensão, é reutilizada para a carga dos moinhos e diluidores da própria secção.

Na tabela 19, compara-se a composição química deste resíduo com a do pó atomizado.

Estes resíduos representam 2,5% do total de resíduos produzidos e a sua incorporação não apresenta qualquer dificuldade, atendendo a que se trata dum resíduo muito similar à própria pasta, podendo, por isso, ser incorporado na sua totalidade. Na tabela 19, compara-se a composição química deste resíduo com a do pó atomizado.

Pela análise por difracção de Rx, (figura 19) identificaram-se as seguintes fases cristalinas: quartzo, nacrite, moscovite, microclina, dolomite e calcite. Todos estes minerais foram igualmente identificadas na análise por difracção de Rx do pó atomizado, como se verá mais adiante.

Por ter a mesma natureza das matérias-primas que compõem a pasta, e se confirmar a presença das mesmas fases cristalinas detectadas para o pó atomizado, espera-se obter um comportamento térmico semelhante.

Tabela. 19 – Composição química das areias das lavagens da secção de Preparação de pastas e do pó atomizado de produção-

Composto	Areias das Lavagens da	
	Prep.Pastas (% poderal)	Pó Atomizado
SiO ₂	61,3	56,1
Al ₂ O ₃	11,1	15,1
Fe ₂ O ₃	1,5	1,4
CaO	9,0	9,2
MgO	2,5	2,4
Na ₂ O	0,1	0,2
K ₂ O	1,2	1,2
TiO ₂	0,3	0,4
P ₂ O ₅	0,05	0,06
MnO	0,01	0,01
Cr ₂ O ₃	0,005	0,007
Ba ppm	507	667
Ni ppm	12	20
Sr ppm	60	69
Zr ppm	853	812
Y ppm	19	20
Nb ppm	<5	9
Sc ppm	6	7
Perda ao Rubro	12,3	13,4

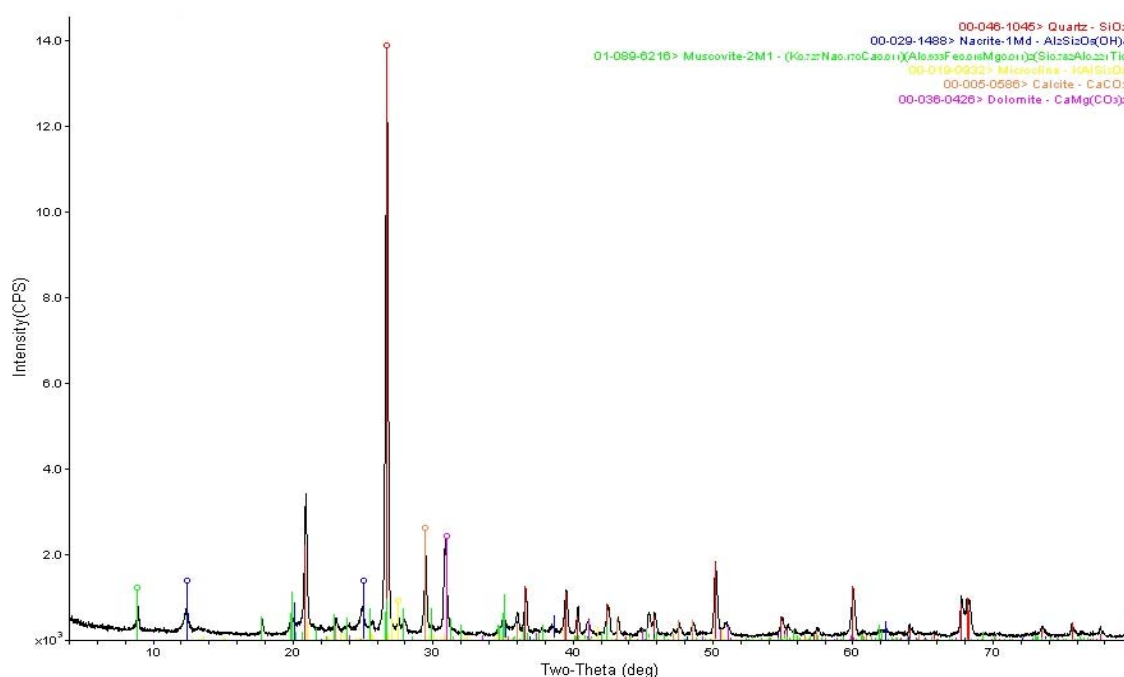


Figura 19 – Difractograma de Rx realizado a amostra de areias da secção de preparação de pastas. Fases cristalinas identificadas: quartzo, nacrite, moscovite, microclina, calcite e dolomite.

Analisando os perfis das curvas de ATD e ATG da figura 20, elas seguem um comportamento normal neste tipo de produtos, como se poderá confirmar pela semelhança na análise de Rx do pó atomizado da pasta 0, que apresentamos mais à frente no ponto 3.1.3 deste trabalho

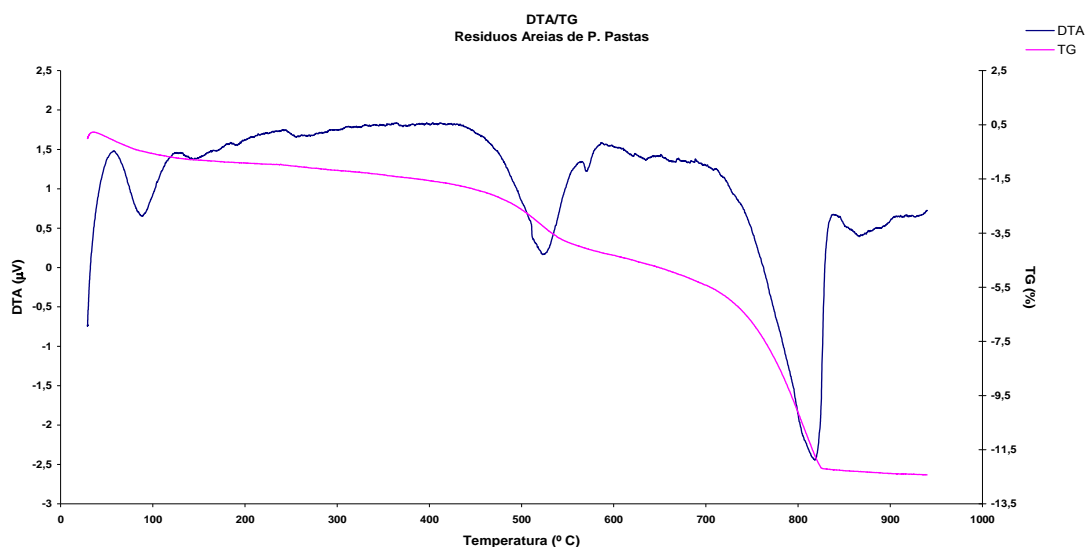


Figura 20 – Análises térmicas diferencial e gravimétrica do resíduo de areias da secção de preparação de pastas.

3.1.2.6 Resíduo do Sistema de Despoeiramento

Os resíduos do despoeiramento têm origem na aspiração das partículas finas de pó que se encontram em suspensão na atmosfera fabril. Com uma composição química igual à do granulado atomizado, têm como característica principal o facto de se tratar de pós muito finos. Na tabela 20, podemos comparar e confirmar a semelhança entre as composições químicas do resíduo do despoeiramento e o pó atomizado.

As partículas finas do despoeiramento são encaminhadas para um tanque, onde são misturadas com as suspensões resultantes das operações de limpeza da secção de preparação de pastas.

O controlo de produção deste resíduo deve ser o mais rigoroso possível, uma vez que a legislação em vigor exige um controlo apertado do teor de partículas sólidas em suspensão nos efluentes gasosos, dado que a sua inalação pode acarretar sérios problemas respiratórios para os trabalhadores e populações. Este resíduo representa 1,1% da produção total de resíduos da Unidade de produção da CINCA – Mealhada.

Tabela. 20 – Composição química do resíduo de despoeiramento e o pó atomizado (pasta0).

Composto	Resíduo de despoeiramento (% ponderal)	Pó Atomizado (% ponderal)
SiO ₂	56,4	56,1
Al ₂ O ₃	14,9	15,1
Fe ₂ O ₃	1,4	1,4
CaO	8,8	9,2
MgO	2,5	2,4
Na ₂ O	0,3	0,2
K ₂ O	1,3	1,2
TiO ₂	0,4	0,4
P ₂ O ₅	0,06	0,06
MnO	0,01	0,01
Cr ₂ O ₃	0,006	0,007
Ba ppm	864	667
Ni ppm	20	20
Sr ppm	70	69
Zr ppm	994	812
Y ppm	20	20
Nb ppm	5	9
Sc ppm	7	7
Perda ao Rubro	13,4	13,4

A análise por difracção de Rx, as análises química e térmicas revelam a presença de um resíduo semelhante ao pó atomizado, não se esperando por isso comportamentos distintos. A interpretação das curvas de ATD e ATG, representada na figura 22, é semelhante à realizada no resíduo anterior (3.1.2.5 Areias das Lavagens da Preparação de Pastas), cuja interpretação e análise se remete para a interpretação das análises térmicas do pó atomizado da pasta 0, apresentado no ponto 3.1.3 deste trabalho, e que dadas as semelhanças de composição se pode adoptar para estes tipos de resíduos todos da mesma natureza.

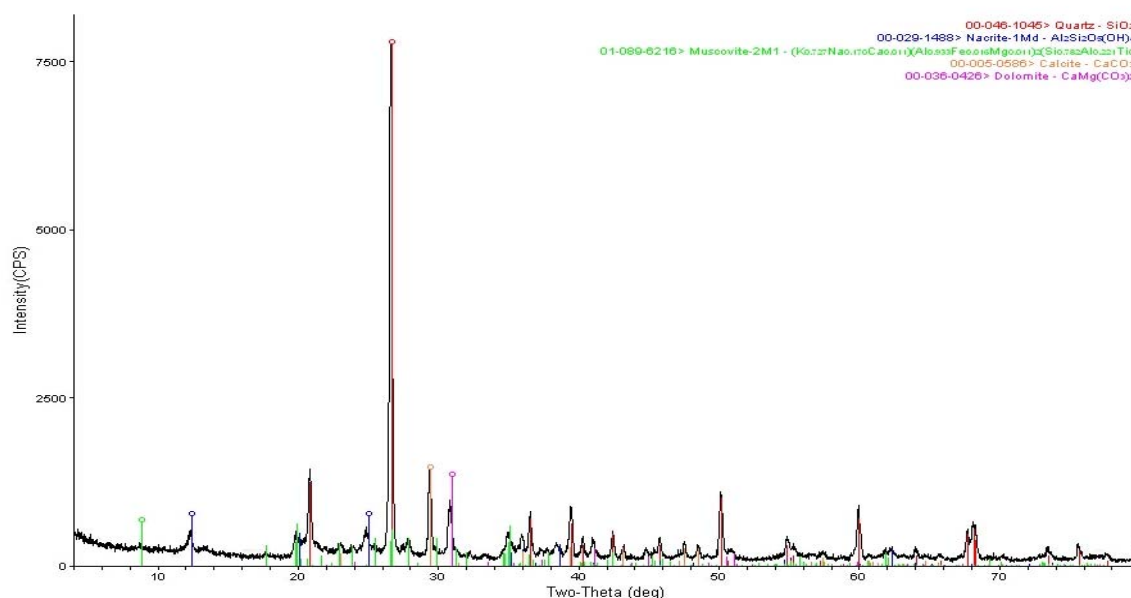


Figura 21 – Difractograma de Rx realizado a amostra de resíduo de despoeiramento. Fases cristalinas identificadas: quartzo, nacrite, moscovite, calcite e dolomite.

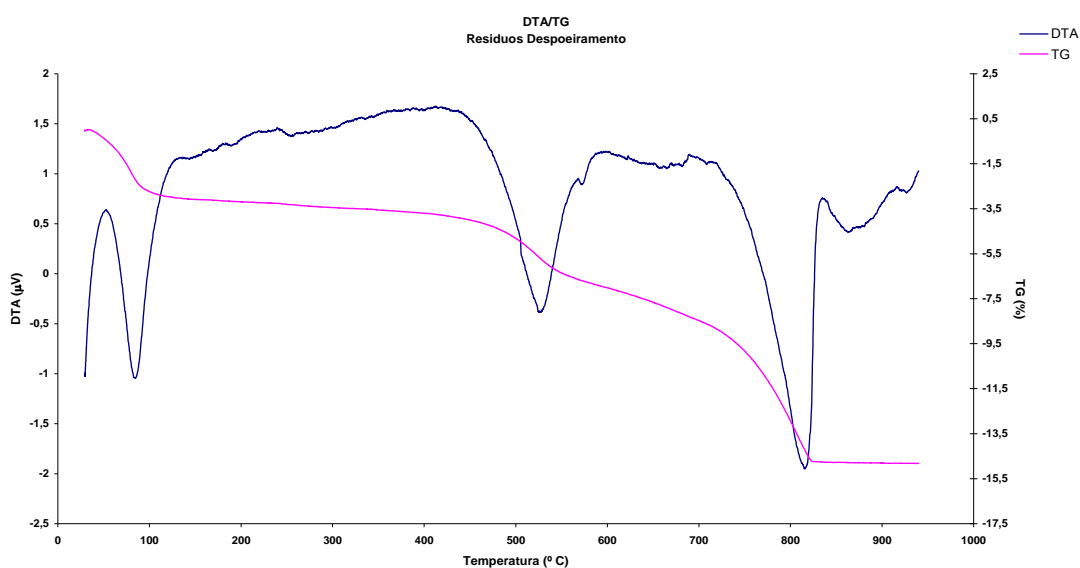


Figura 22 – ATD e ATG do resíduo de despoeiramento.

3.1.2.7 Resíduo do Processo de Rectificação de Revestimento

Quando comparado com os pavimentos de grés, o revestimento poroso apresenta maior índice de absorção de água, menor resistência mecânica e elevada

estabilidade dimensional às temperatura de cozedura normalmente usadas (menores retracções de cozedura). Estas características estão associadas às condições de processamento e à natureza das matérias-primas usadas, associando-se o valor elevado do índice de absorção de água e as fracas retracções (estabilidade dimensional) à presença de carbonatos (dolomite e calcite). Contudo, a velocidade e a extensão das reacções de decomposição dos carbonatos estão muito dependentes da granulometria, a qual deve ser suficientemente fina, para que se possa garantir a sua total decomposição em tempos muito curtos, como são aqueles que se associam aos ciclos rápidos de cozedura [7].

A produção de revestimentos rectificadores tem origem em material produzido num determinado formato base que, no final do processo produtivo e antes de entrar na escolha, é submetido a um corte de todas as suas arestas, de forma a eliminar a aresta boleada, gerada do processo de produção.

No processo de rectificação, a peça desloca-se num tapete em movimento (linha de produção), que entra dentro da máquina de rectificar, se aplica um conjunto de discos de diamante a alta rotação sobre as duas arestas da peça. De seguida a peça roda e aplica-se novamente outro conjunto de discos de corte sobre as outras duas arestas. É lançado um jacto de água sobre os discos em movimento na zona de corte para o seu arrefecimento. Durante o corte, é retirado a cada peça cerca de 1 mm em cada aresta. Este processo dá origem à produção de um resíduo resultante do corte das peças cerâmicas e que é constituído por caco vidrado cozido e água de arrefecimento que é reaproveitada, conforme já explicado no ponto 2.1.1 deste trabalho (figura 7).

Este resíduo é conduzido para a E.T.A.R.I., onde é misturado com outros resíduos e incorporado na composição da pasta (ponto 2.1.1.). A sua produção anual ronda os 4,5% da produção de produtos rectificadores, representando 0,8% do total de resíduos produzidos da unidade fabril.

Na tabela 21, apresenta-se a composição química deste resíduo, em comparação com a composição química do resíduo do caco cozido vidrado, de forma a comprovar a sua semelhança. As pequenas diferenças estão relacionadas com a tipologia do produto rectificado, uma vez que o resíduo de caco cozido engloba todos os produtos produzidos na unidade fabril, rectificados e não rectificados.

O produto rectificado tem um formato superior ao não rectificado e normalmente é caracterizado por um maior peso de aplicação do vidrado.

Na figura 23 apresenta-se a análise de raio x realizada á amostra deste resíduo onde se identificou a presença de quartzo e anortite.

Tabela. 21 – Composição química do resíduo de rectificação de revestimento e caco cozido vidrado.

Composto	Resíduo de Rectificação de Revestimento (% ponderal)	Caco Cozido Vidrado (% ponderal)
SiO ₂	64,2	64,6
Al ₂ O ₃	15,9	16,0
Fe ₂ O ₃	1,7	1,7
CaO	10,0	10,9
MgO	3,2	2,7
Na ₂ O	0,4	0,4
K ₂ O	1,6	1,6
TiO ₂	0,4	0,4
P ₂ O ₅	0,07	0,07
MnO	0,01	0,01
Cr ₂ O ₃	0,009	0,008
Ba ppm	1626	1533
Ni ppm	11	15
Sr ppm	112	97
Zr ppm	3168	2388
Y ppm	27	25
Nb ppm	<5	8
Sc ppm	7	8
Perda ao Rubro	1,2	0,5

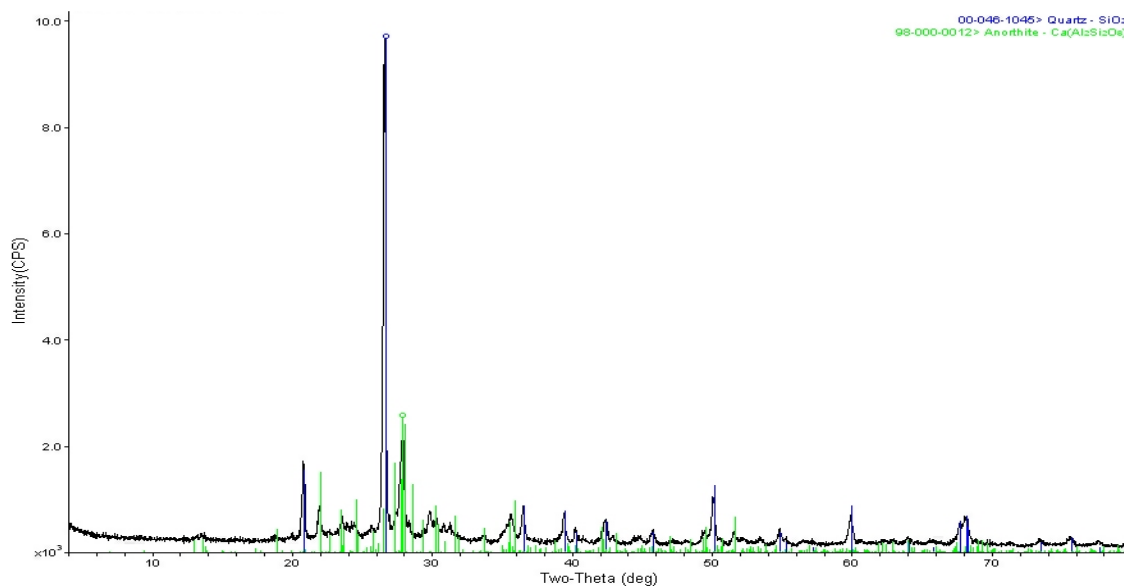


Figura 23 – Difractograma de Rx realizado a amostra de resíduo de rectificação de revestimento. Fases cristalinas detectadas: quartzo e anortite.

Não se realizaram os ensaios térmicos (ATD e ATG) para este resíduo pela mesma razão indicada para os resíduos de caco cozido vidrado e não-vidrado – ver ponto 3.1.2.3.

3.1.2.8 Resíduo do Processo de Rectificação de Pavimento

O pavimento gresificado apresenta uma elevada resistência mecânica, devido à sua baixa porosidade. A temperatura de cozedura é da ordem dos 1180°C, com ciclos de cozedura de aproximadamente 50 minutos e retracções da ordem dos 7% [7]. À semelhança do ponto anterior, o resíduo de rectificação de pavimento tem origem num processo semelhante ao resíduo de rectificação de revestimento.

O material para pavimento difere do material para revestimento pela sua composição e peso da aplicação de vidrado. Na tabela 22 compara-se a composição química do resíduo de rectificação de revestimento com o resíduo de rectificação de pavimento, de forma a compreender as diferenças. As maiores diferenças ocorrem na quantidade de óxidos de cálcio e magnésio superiores no resíduo de revestimento. Estas diferenças relacionam-se com a composição da

pasta de cada produto, atendendo que no revestimento os carbonatos de cálcio e magnésio são usados como matéria-prima e no pavimento tal não se verifica.

A produção deste resíduo ronda os 5% da produção de material rectificado, e representa cerca de 0,3% do total da produção de resíduos pela unidade fabril.

Tabela. 22 – Composição química do resíduo de rectificação de revestimento e caco cozido vidrado.

Composto	Resíduo de Rectificação de Revestimento (% ponderal)	Resíduo de Rectificação de Pavimento (% ponderal)
SiO ₂	64,2	68,1
Al ₂ O ₃	15,9	20,5
Fe ₂ O ₃	1,7	1,9
CaO	10,0	1,0
MgO	3,2	1,3
Na ₂ O	0,4	1,5
K ₂ O	1,6	3,1
TiO ₂	0,4	0,4
P ₂ O ₅	0,07	0,2
MnO	0,01	0,03
Cr ₂ O ₃	0,009	0,01
Ba ppm	1626	1080
Ni ppm	11	18
Sr ppm	112	149
Zr ppm	3168	4516
Y ppm	27	29
Nb ppm	<5	10
Sc ppm	7	7
Perda ao Rubro	1,2	0,6

Na figura 24, apresenta-se a análise por difracção de Rx deste resíduo, onde se identifica a presença de quartzo, mulite, anortite e silicato de zircónio. Chama-se a atenção para a presença de mulite, não identificada nos resíduos de revestimento. Para além de estarmos na presença de composições de pasta diferentes, o facto da temperatura de cozedura e da quantidade de fase líquida serem mais elevadas no pavimento justificam esta diferença.

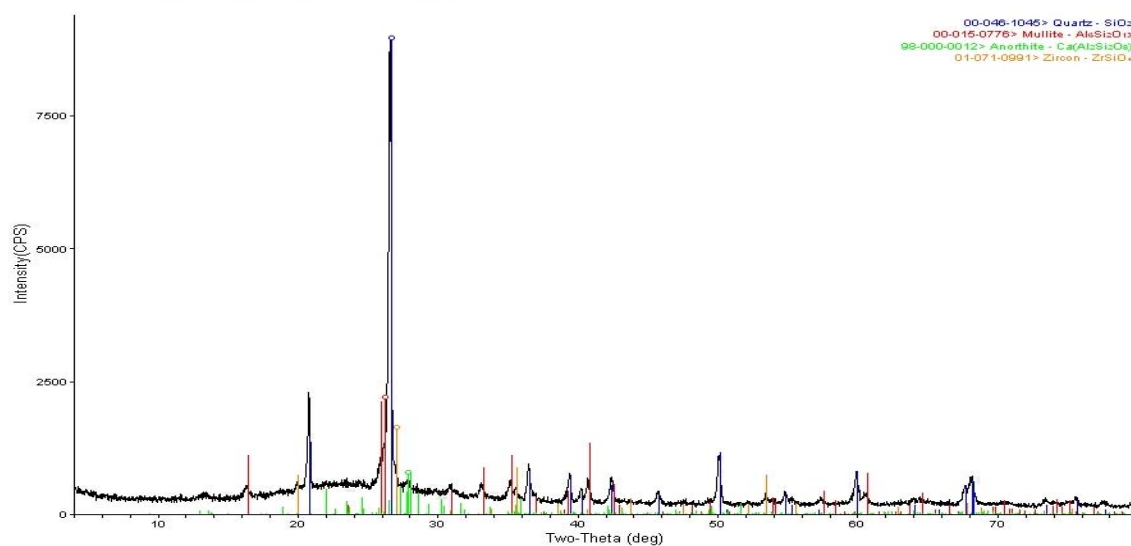


Figura 24 – Difractograma de Rx realizado a amostra de resíduo de rectificação de pavimento. Fases cristalinas identificadas: quartzo, mulite, anortite e zircão.

3.1.3 Pasta 0

O pó atomizado que serviu de base de estudo deste trabalho tem origem numa pasta preparada e atomizada industrialmente, com a composição base das matérias primas frescas e 7% de caco cozido, para facilitar o processamento. É por isso considerado a nossa referência.

A análise por DRx do pó atomizado, revela a presença de quartzo (SiO_2), nacrite (aluminossilicato hidratado), microclina, moscovite, calcite e dolomite.

Nas análises térmicas do pó atomizado (DTA e ATG), prevê-se obter um comportamento que apresente as características das matérias-primas que o compõem.

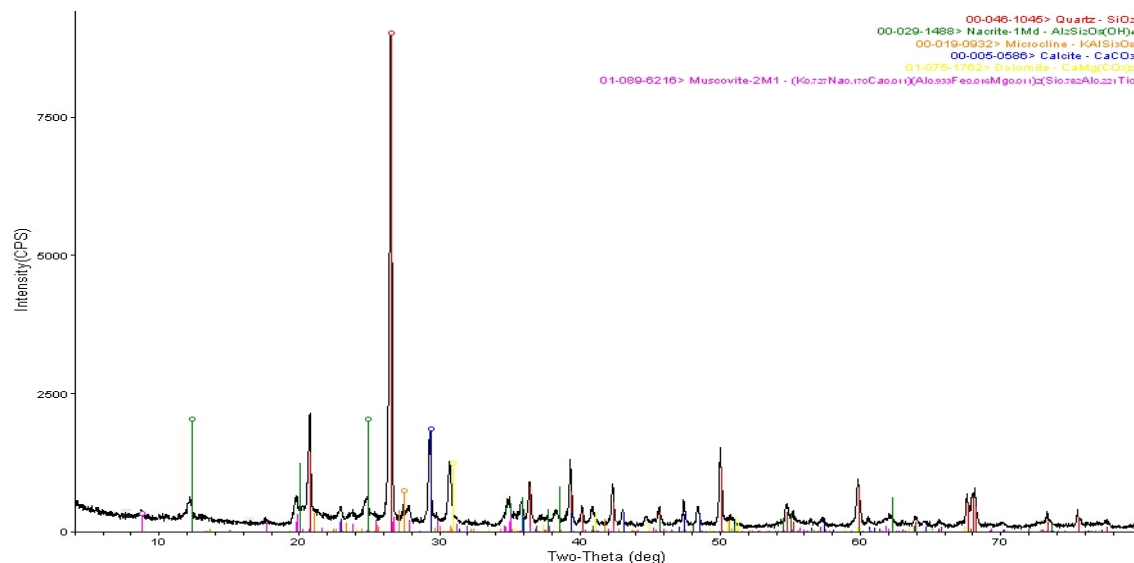


Figura 25 – Difractograma de Rx realizado a amostra do granulado atomizado da pasta 0. Fases cristalinas identificadas; quartzo, nacrite, microclina, moscovite, calcite e dolomite.

Na figura 26 apresentam-se as curvas ATG e ATD sobrepostas, em que a ATG detecta as reacções que ocorrem quando se faz aumentar a temperatura da amostra e ocorre variação do peso, e a ATD que relaciona essas variações de peso com a absorção ou a libertação de energia.

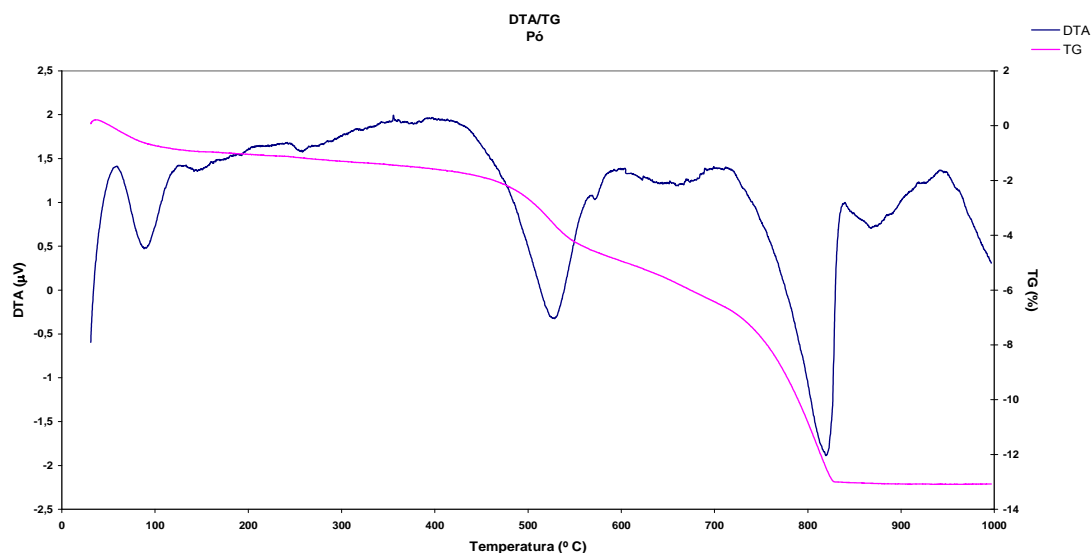


Figura 26 – Análise térmica diferencial e gravimétrica da amostra de pó atomizado resultante da pasta 0.

Analisando os perfis das curvas de ATD e ATG, elas seguem um comportamento normal neste tipo de produtos: a uma perda de peso inicial rápida, que se inicia com o aquecimento da amostra e se prolonga até cerca de 150°C, segue-se uma diminuição lenta da massa da amostra, que se estende até 400-450°C. A perda inicial de massa apresenta carácter endotérmico e a perda posterior é claramente exotérmica. Estas características permitem identificar a primeira transformação com a saída da água livre e da água adsorvida, enquanto que a segunda transformação se identifica com a eliminação da matéria orgânica (húmica e carbonosa). As transformações que se seguem, correspondem às decomposições dos minerais argilosos entre 450-600°C e à decomposição da dolomite e da calcite, que se iniciam a cerca de 750°C e se prolongam até temperaturas da ordem dos 880°C. Estas reacções apresentam um carácter endotérmico e são extremamente importantes no processo industrial. A reacção exotérmica final, que ocorre sem variação de peso, corresponde à reacção de mulitização, em que a sílica e a alumina, resultantes da decomposição dos minerais argilosos, reagem entre si para formar (nuclear) a mulite.

3.1.4. Pastas cerâmicas com adição de diferentes percentagens de resíduos industriais.

3.1.4.1 Resíduo de tintas e vidrados

O estudo “ Reciclagem de Lodo da Estação de Tratamento de Efluentes de Uma Indústria de Revestimentos Cerâmicos”^[27], demonstrou que a incorporação até 5% deste resíduo na pasta não afecta as características de absorção de água, retracção linear e resistência mecânica. Estes resultados também foram parcialmente comprovados neste trabalho.

O efeito da adição de resíduo de tintas e vidrados nas dimensões das peças prensadas e cozidas encontra-se evidente na figura 27. Torna-se claro que à medida que aumenta a quantidade de resíduo, aumenta a expansão de prensagem, diminui a contracção verde-cozido e aumenta a expansão final, calculada a partir das dimensões após cozedura e tendo como referência a

dimensão da matriz. Em termos relativos, quando a quantidade de resíduo cresce de 0 até 15%, a expansão de prensagem aumenta cerca de 42%, a contracção verde-cozido diminui 25% e a expansão final cresce 52%. Do ponto de vista tecnológico, 2% de expansão na prensagem, que ocorre na prensagem da pasta 0, é manifestamente exagerado. Em granulados preparados industrialmente, os valores da expansão de prensagem situam-se à volta de 1%. O aumento dos valores das expansões com a quantidade de resíduo traduzem, o efeito simultâneo da diminuição da quantidade de fase ligante (materiais argilosos) e do aumento da quantidade de materiais duros muito finos.

Deve referir-se que se todo o resíduo produzido na unidade industrial, fosse incorporado na pasta, ele representaria menos que 2,5% da composição total, o que face às informações da figura, se traduziria numa expansão de prensagem de 2,06% (+2,8% relativamente à pasta 0), numa contracção verde-cozido de 0,974 % (-1,69% relativamente à pasta 0) e numa expansão final de 1,24% (+3,5%, relativamente à pasta 0). Estes acréscimos e decréscimos são perfeitamente acomodados na produção industrial.

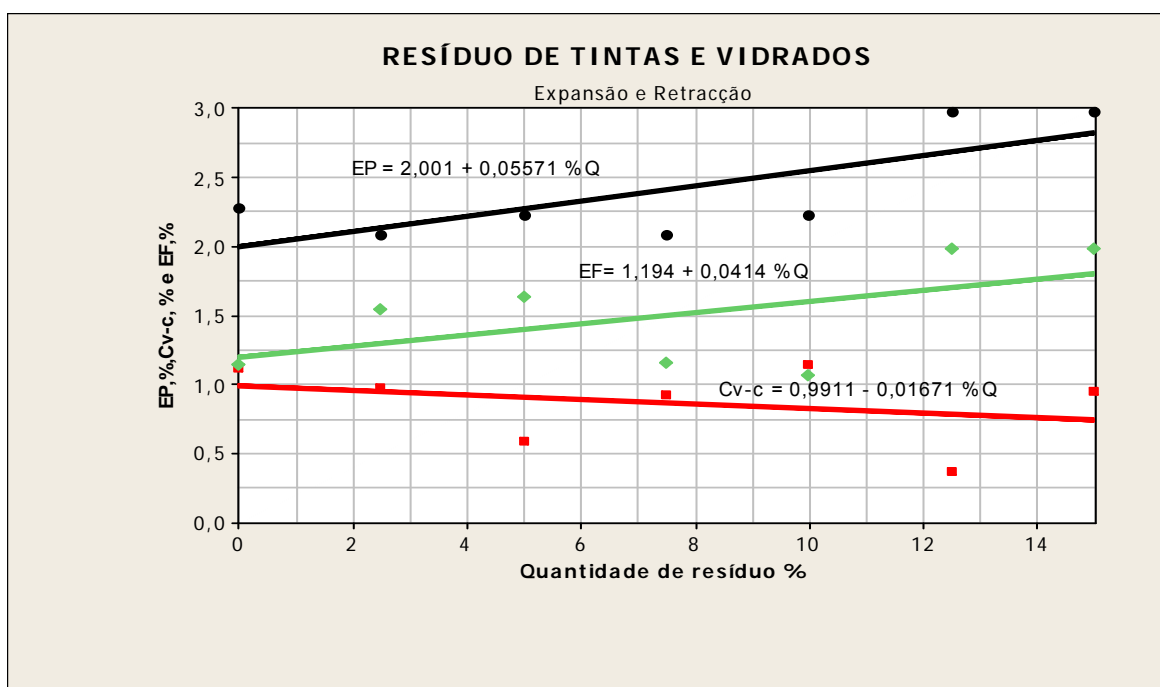


Figura 27 – Efeito da adição de resíduo de tintas e vidrados na expansão de prensagem, na retracção verde-cozido e na expansão final: EP-expansão de prensagem, EF-expansão final, Cv-c – Contracção verde-cozido.

Analisando o efeito da presença do resíduo no comportamento mecânico dos materiais secos e cozidos (figura 28), verifica-se que o módulo de rotura em seco apresenta uma muito fraca dependência da quantidade de resíduo adicionado, diminuindo muito ligeiramente quando a quantidade de resíduo aumenta. Já a resistência mecânica em cozido aumenta de modo significativo, verificando-se um acréscimo de 41% quando a quantidade de resíduo atinge os 15%.

Este comportamento deverá relacionar-se com o aumento da densificação (figura 29), associada ao aumento da quantidade de fase líquida, devido à presença de vidrados no resíduo adicionado.

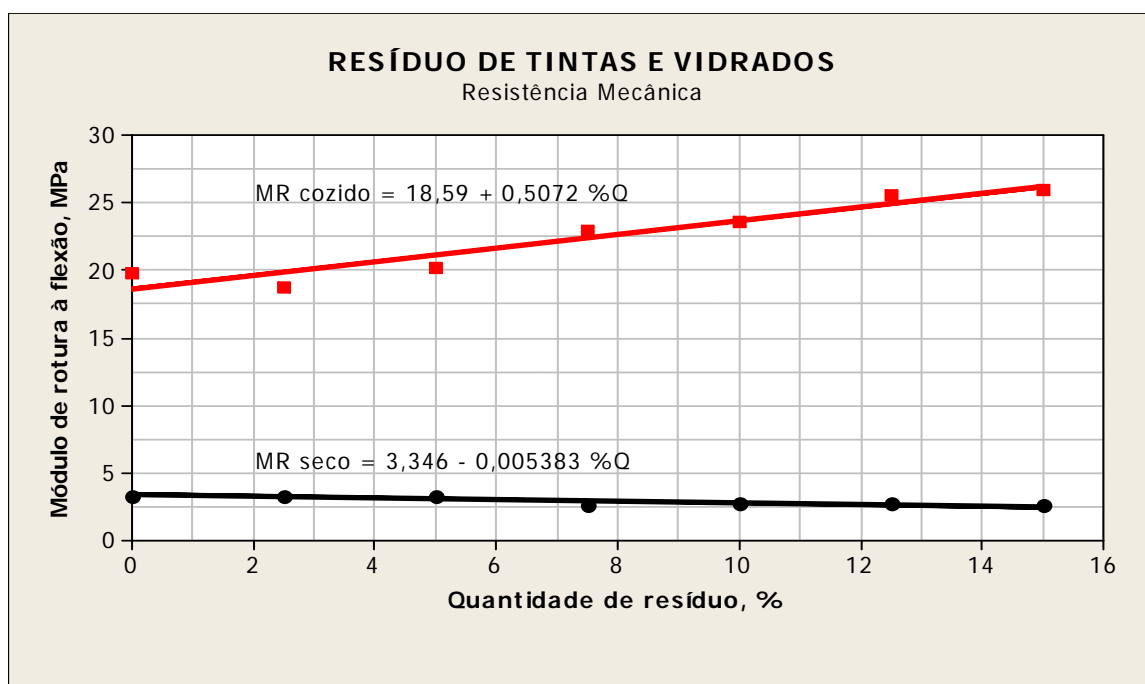


Figura 28 – Relação entre a percentagem de resíduo de tintas e vidrados adicionada e o módulo de ruptura do material cru e cozido.

A análise da evolução do índice de absorção de água, para valores sucessivamente crescentes da quantidade de resíduo, vem reforçar a conclusão anterior. A figura 30 mostra que o índice de absorção de água diminui com o aumento da quantidade de resíduo incorporada, reduzindo-se em 10% com 15% de resíduo. Ainda no mesmo gráfico, é evidente que adições crescentes de resíduo provocam a diminuição da porosidade total, da porosidade aberta e da

porosidade fechada. Contudo, se atentarmos na evolução dos três tipos de porosidade, verificamos que a redução da porosidade fechada constitui a principal contribuição para a redução da porosidade total, à medida que cresce a quantidade de resíduo adicionada. A diminuição da quantidade de carbonato na pasta e o aumento da quantidade de fase líquida explicam os decréscimos da porosidade aberta e da porosidade fechada, à medida que aumenta a quantidade de resíduo. O decréscimo da porosidade fechada traduz, também, uma evolução microestrutural mais rápida (presença de fase líquida mais abundante).

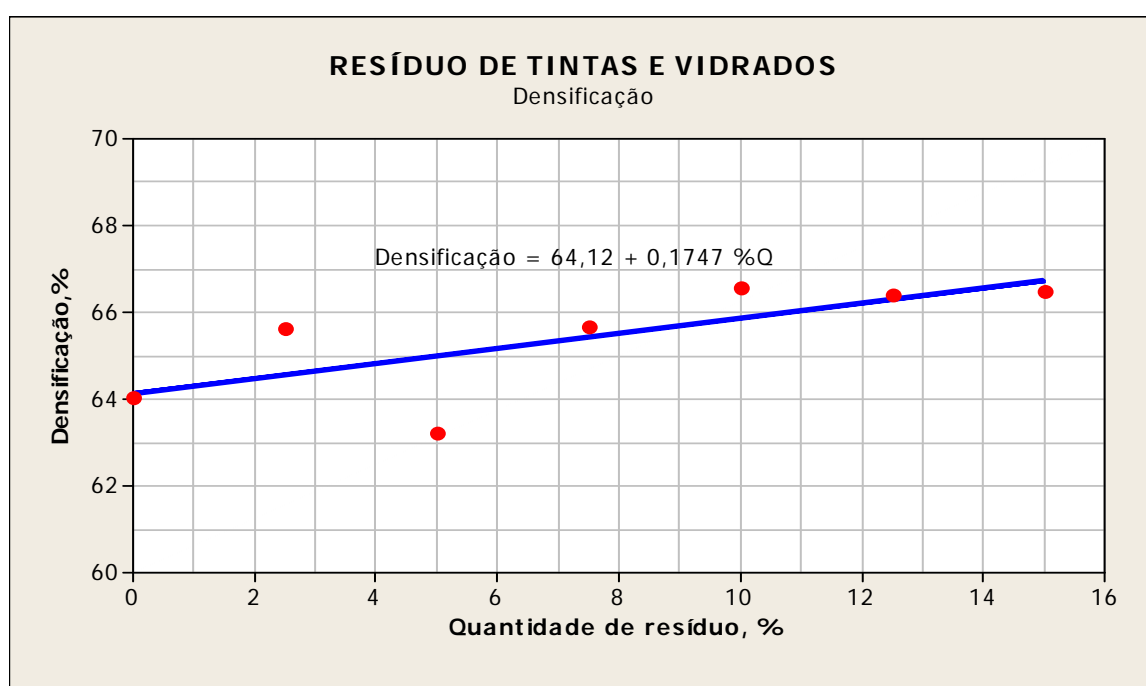


Figura 29 - Evolução da densificação do produto cozido com a quantidade de resíduo de tintas e vidrados.

O efeito da eliminação da porosidade traduz-se, como seria de esperar, na densificação do material cozido, como se pode verificar através da figura 29. Refere-se, como curiosidade, o facto do coeficiente angular da recta de variação da densificação ser igual ao da variação da porosidade total figura 30, levando-nos à conclusão que o aumento da densidade no material cozido se fica a dever à eliminação da porosidade e não a variações da densidade teórica ou real. A figura 31 mostra que a densidade real do material cozido é praticamente independente da quantidade de resíduo incorporado.

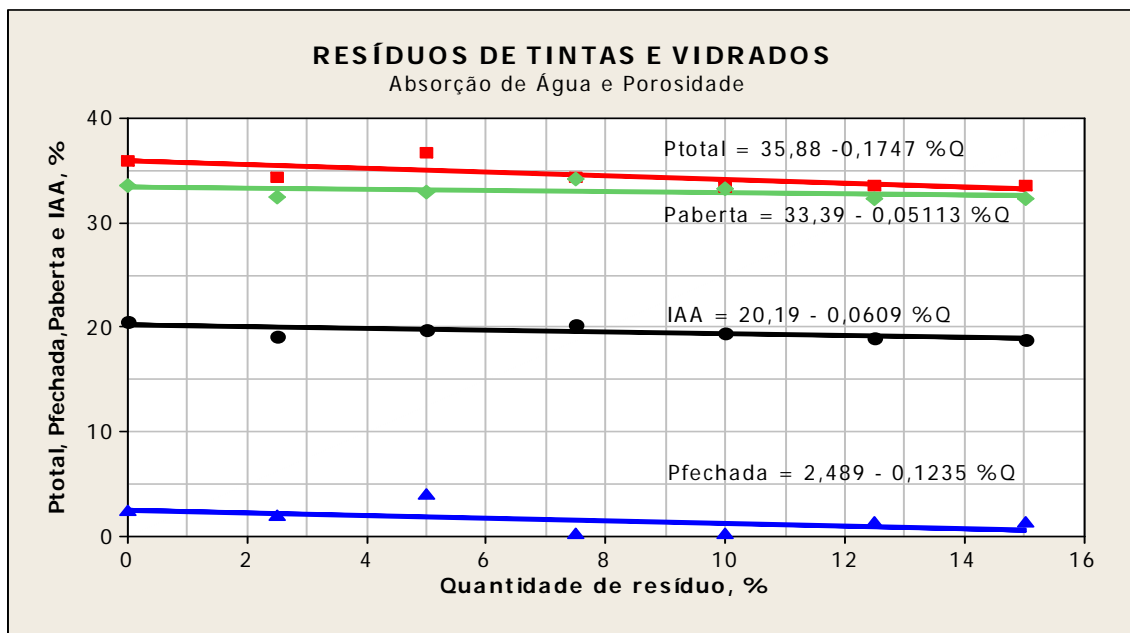


Figura 30 – Variação da porosidade e do IAA do produto cozido, em função da quantidade de resíduo de tintas e vidrados.

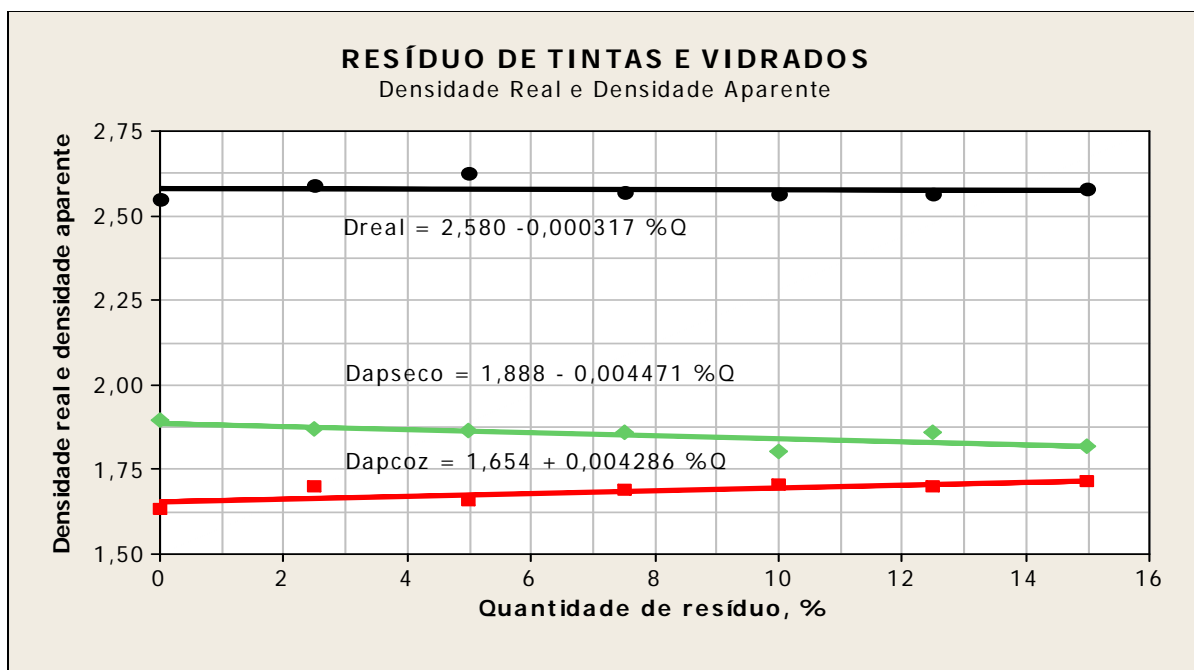


Figura 31 – Efeito da quantidade de resíduo de tintas e vidrados na densidade real e densidade aparente do material seco e cozido.

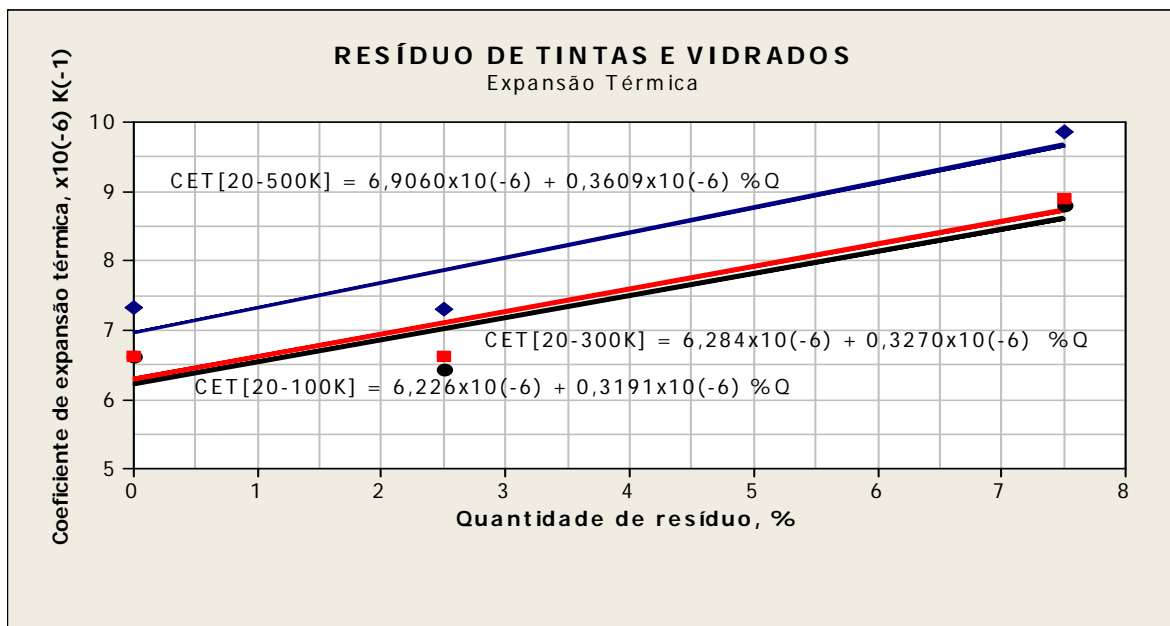


Figura 32 – Relação entre a expansão térmica da pasta cozida e a quantidade de resíduo de tintas e vidrados.

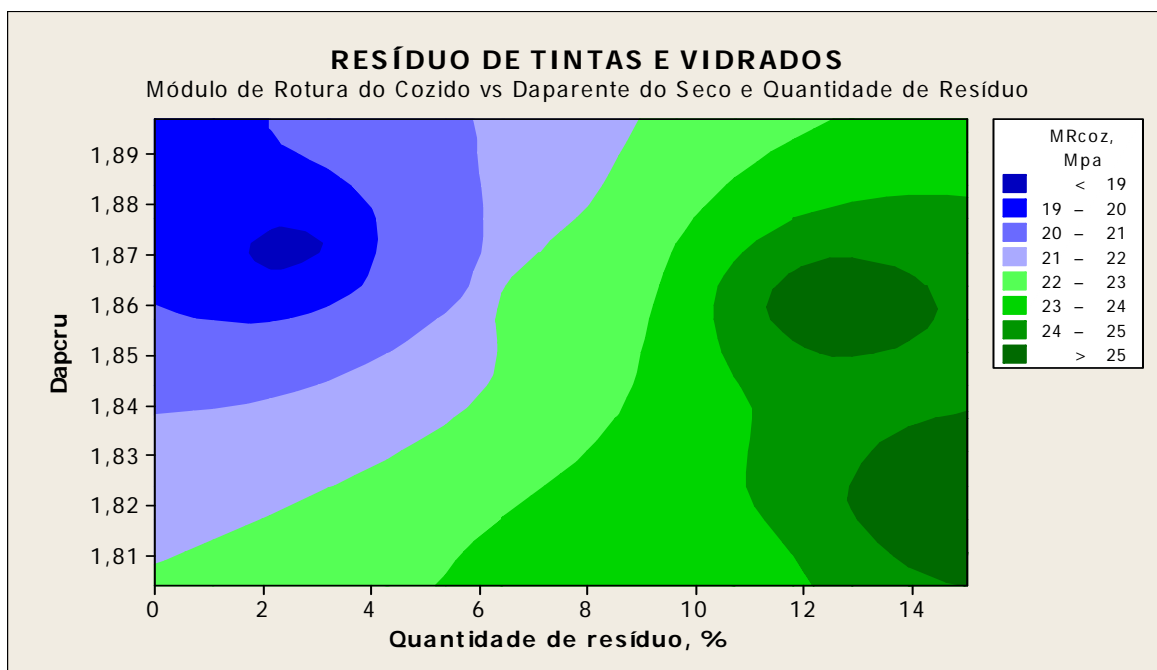


Figura 33 – Variação da resistência mecânica do material cozido em função da quantidade de resíduo de tintas e vidrados e da densidade aparente do material seco.

Os coeficientes lineares de expansão térmica, avaliados entre 20°C e 100°C, 300°C e 500°C mostram tendência para aumentar, quando cresce a quantidade de resíduo incorporada (figura 32).

Do ponto de vista tecnológico, a incorporação deste resíduo é uma medida vantajosa, porquanto favorece um parâmetro particularmente difícil de controlar, como é a expansão térmica da pasta.

Analiseemos o efeito da densidade aparente do material cru e seco na resistência mecânica atingida pelo material cozido, quando cresce a quantidade de resíduo incorporada, de modo a concluir se é ou não vantajoso, do ponto de vista da resistência mecânica do material cozido, pressupor para valores elevadas da densidade aparente, de modo a obter valores elevados da resistência mecânica em seco. O gráfico da figura 33 mostra que valores elevados da densidade em seco prejudicam a resistência mecânica do material cozido e que os valores mais elevados da resistência mecânica são atingidos quando a quantidade de resíduo atinge os níveis mais elevados, como, de resto, já havíamos visto antes. Ainda na região dos teores mais elevados de resíduo, a resistência mecânica é menos sensível às variações da densidade do material seco, ao contrário do que se verifica na região dos baixos teores de resíduo. Muito provavelmente, este comportamento estará relacionado com o facto de às maiores densidades em seco corresponderem menores permeabilidades, o que dificulta a decomposição dos carbonatos (calcite e dolomite) presentes na pasta, uma vez que atrasam o início das decomposições e prolongam o seu *terminus*, durante a cozedura. Contudo, este atraso e este prolongamento não afectam do mesmo modo a resistência mecânica, quando a quantidade de resíduo incorporado é baixa ou alta. Sendo baixa a quantidade de resíduo, a quantidade de fase líquida é também baixa ou mesmo nula e a porosidade criada pela saída do CO₂, resultante da decomposição dos carbonatos, é mais elevada (maior quantidade de carbonatos). Sendo alta a quantidade de resíduo, a quantidade de fase líquida é mais abundante e o volume de CO₂ da decomposição dos carbonatos é menor, sendo também menor o volume dos poros gerados. O modo como esta porosidade evolui é também diferente, consoante a quantidade de resíduo é alta ou baixa. Sendo baixa a quantidade de resíduo, a eliminação da porosidade faz-

se por mecanismos de transferência de massa em fase sólida, necessariamente lenta; sendo alta, a quantidade de fase líquida é mais abundante e a cinética da eliminação da porosidade é acelerada, permitindo a sua eliminação, mesmo que a decomposição dos carbonatos se prolongue para valores superiores da temperatura.

Na análise de cor (L, a, b), realizada aos provetes com 2,5%, 5%, 7,5%, 10%, 12,5% e 15%, (anexo 6), constatou-se que os provetes se tornavam ligeiramente mais claros que a pasta padrão, com uma tonalidade mais verde e amarela.

Em conclusão, há propriedades tecnológicas que são muito influenciadas pela quantidade de resíduo de tintas e vidrados. Entre estas, citam-se a resistência mecânica em cozido e o coeficiente de expansão térmica. Ambas aumentam com a quantidade de resíduo, o que, do ponto de vista tecnológico, é muito interessante, embora não isento de riscos. A cor do material cozido é pouco influenciada pela quantidade de resíduo, não constituindo as alterações de cor impedimento a que seja possível incorporar todo os resíduos produzidos.

3.1.4.2 Resíduo de Peneiração da Pasta dos Diluidores

Analisando o efeito da adição de resíduo dos diluidores nas dimensões dos produtos prensados e cozidos, verifica-se que a expansão de prensagem diminui à medida que aumenta a quantidade de resíduo, como se pode ver através da figura 34. Do mesmo modo, a contracção verde-cozido também diminui, com o aumento da quantidade de resíduo.

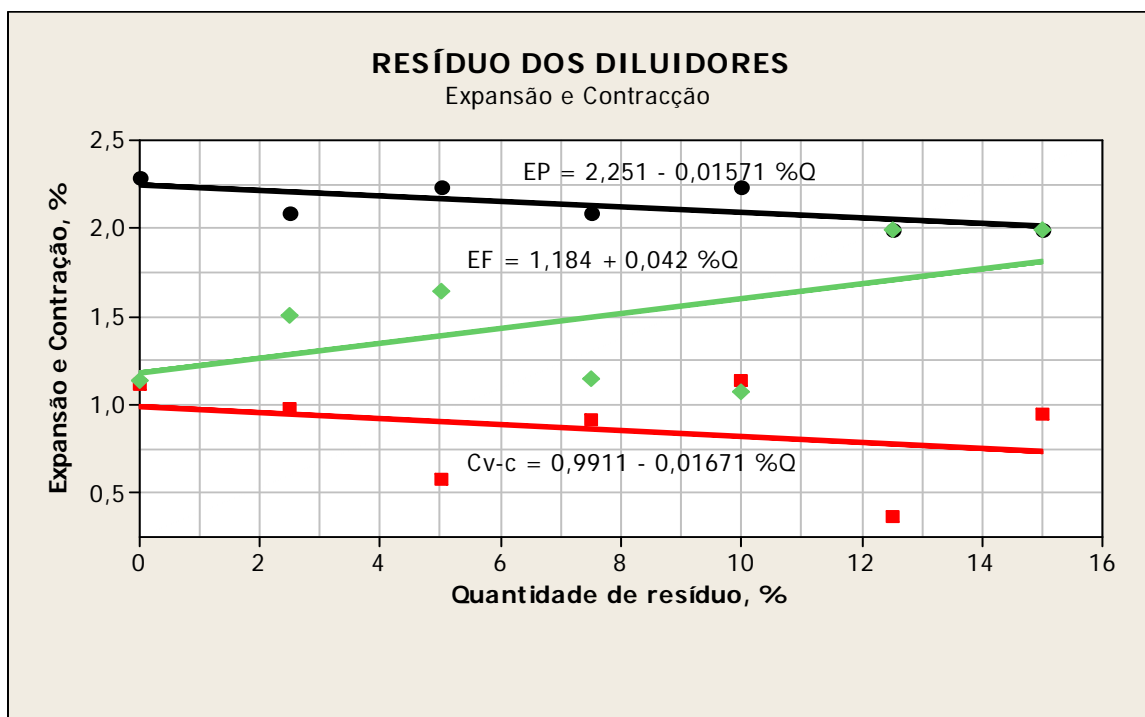


Figura 34 – Efeito da adição de resíduo dos diluidores na expansão de prensagem, na retracção verde-cozido e na expansão final. EP-expansão de prensagem, EF-expansão final, Cv-c – Contração verde-cozido.

A expansão final aumenta à medida que aumenta a quantidade de resíduo, em resultado da diminuição da contração verde-cozido, traduzindo uma maior estabilidade na cozedura. Contudo, deve sublinhar-se que a sensibilidade da expansão de prensagem é menor (coeficiente angular -0,01571) para este resíduo que para o anterior (coeficiente angular +0,05571).

O andamento da expansão à saída da matriz traduz o efeito da substituição de componentes argilosas, geradoras de expansão, por um resíduo em que predomina o quartzo, muito embora acompanhado por componentes argilosas finas.

Analisando o efeito da presença do resíduo no comportamento mecânico dos materiais seco e cozido (figura 35), verifica-se que o módulo de rotura em seco apresenta uma muito fraca dependência da quantidade de resíduo adicionado, aumentando apenas 4%, quando a quantidade de resíduo sobe de 0 para 15%.

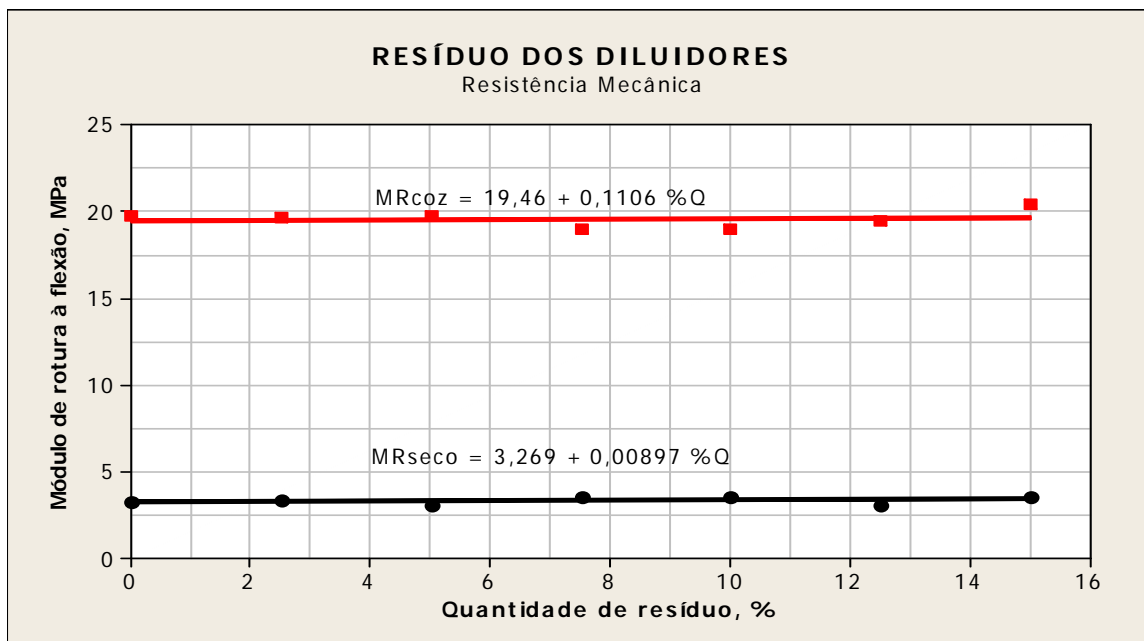


Figura 35 – Relação entre a percentagem de resíduo de tintas e vidrados adicionada e o módulo de ruptura do material cru e cozido.

A mesma tendência também se verifica no material cozido, cuja resistência mecânica aumenta apenas 8,5%, quando a quantidade de resíduo sobe de 0 para 15%.

Parecer-nos-ia, à primeira vista, que a incorporação de um resíduo em que predomina o quartzo deveria afectar seriamente a resistência mecânica, quer a do material seco, quer a do cozido, e tanto mais acentuadamente, quanto maior fosse a quantidade incorporada. Contudo, é nestes resíduos que ficam retidos os aglomerados de partículas muito finas das matérias-primas plásticas, o que poderá explicar a manutenção dos valores de resistência mecânica em seco, quando ele é incorporado na pasta. A destruição destes aglomerados realiza-se durante a operação de moagem, dado que o resíduo faz parte da carga do moinho. A composição química deste resíduo revela a presença de K_2O (0,69%) e de Na_2O (0,16%), perfazendo um total de 0,85%, que a análise mineralógica revela serem devidos à presença da moscovite e que devem contribuir, conjuntamente com a diminuição dos carbonatos, para o ligeiro aumento da resistência mecânica que se verifica no produto cozido. O mais curioso, é que à fraca variação da resistência mecânica do material cozido corresponde uma ainda

mais fraca variação da densificação do produto cozido (figura 36), a qual varia menosadea1%, quando o resíduo passa de 0 para 15%.

A análise da evolução do índice de absorção de água (figura 37), mostra uma dependência significativa da quantidade de resíduo, diminuindo cerca de 10,5%, quando o resíduo passa de 0 para 15%.

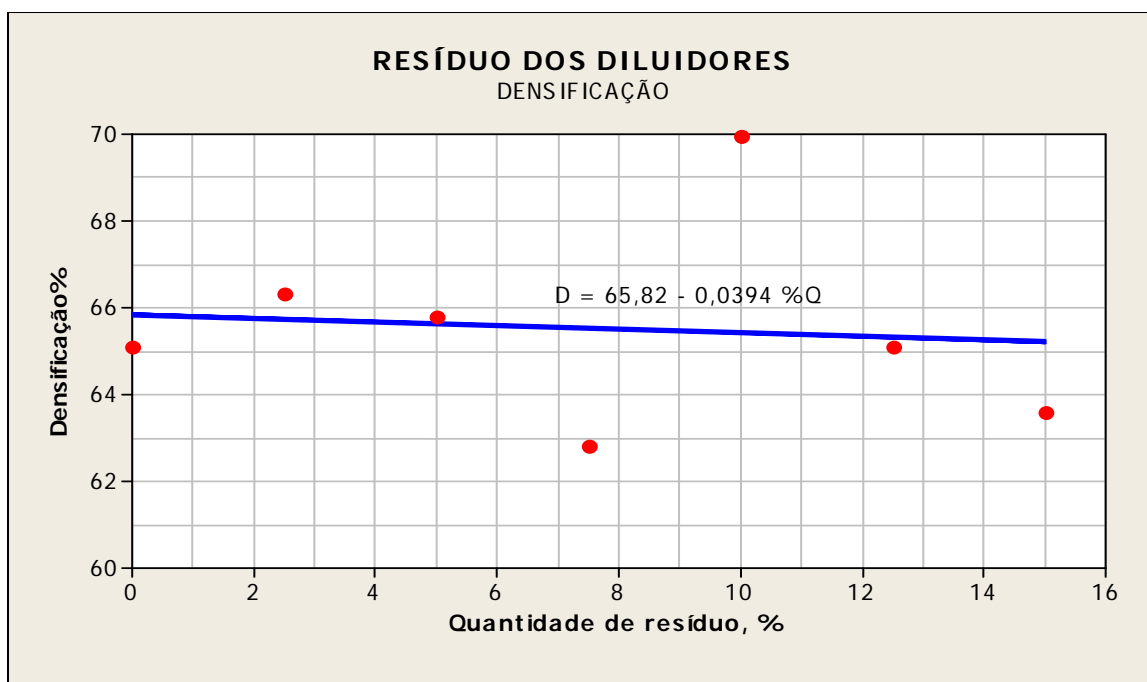


Figura 36 – Variação da densificação do produto cozido com a quantidade de resíduo dos diluidores.

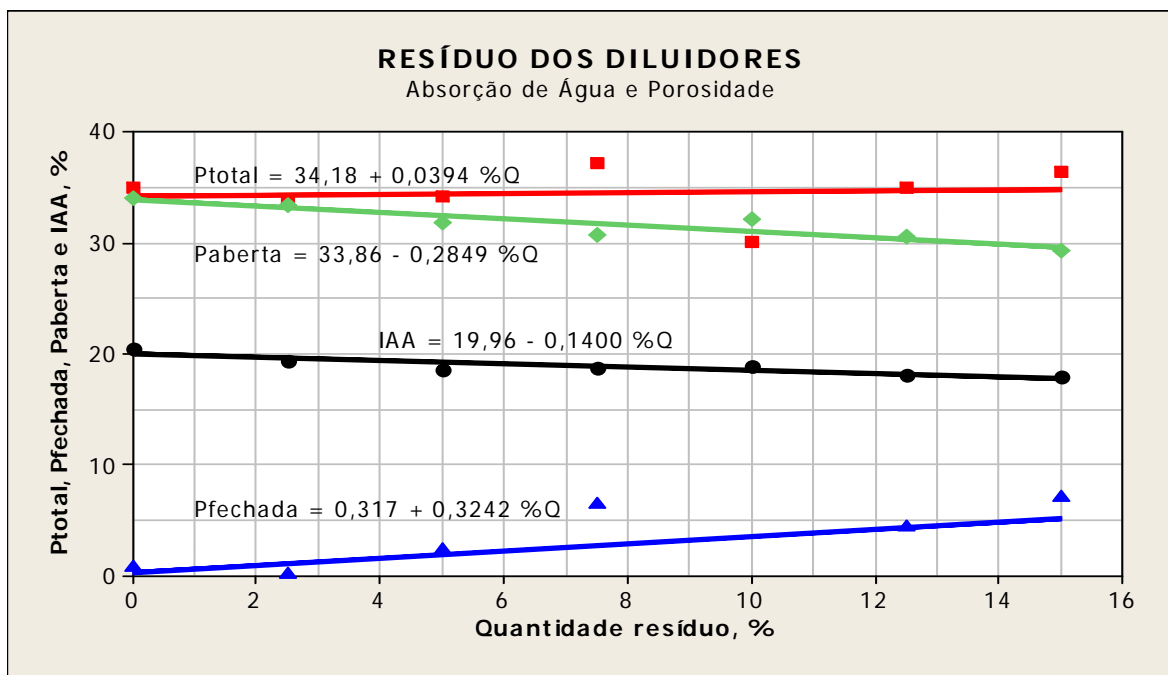


Figura 37 – Variação da porosidade e do IAA do produto cozido, em função da quantidade de resíduo dos diluidores.

Ainda no mesmo gráfico, é evidente que adições crescentes de resíduo provocam muito ligeiros acréscimos da porosidade total (1,7% para quantidades de resíduo de 0 e 15%), sendo notório que este comportamento é devido à acção conjugada do aumento da fracção de porosidade fechada e diminuição da porosidade aberta, como mostra a figura 37: os coeficientes angulares das rectas da porosidade aberta e da porosidade fechada são, em valor absoluto, muito similares. Refere-se, a título de curiosidade, a igualdade que se verifica entre os coeficientes angulares da recta de densificação da figura 36 e da recta de variação da porosidade total da figura 37. Ainda dentro deste contexto, refere-se que o coeficiente angular da recta de variação da porosidade total da figura 37 é igual à soma algébrica dos coeficientes angulares das rectas de porosidade fechada e porosidade aberta. Estas igualdades são inerentes aos conceitos subjacentes às definições de porosidade total ($P_t = P_a + P_f$) e densificação ($1 = P_t + D$)

Pela figura 38, é possível verificar a muita fraca dependência das densidades aparentes do material seco e do material cozido e da densidade real do material cozido da quantidade de resíduo incorporado. A densidade real mantém-se praticamente constante, qualquer que seja a quantidade de resíduo incorporada, o que poderá significar que o resíduo e a pasta 0 possuem composição química e mineralógica similares, substituindo-se mutuamente, sem que daí advenham alterações significativas nos sistemas. A figura 15 e a tabela 16 corroboram esta hipótese.

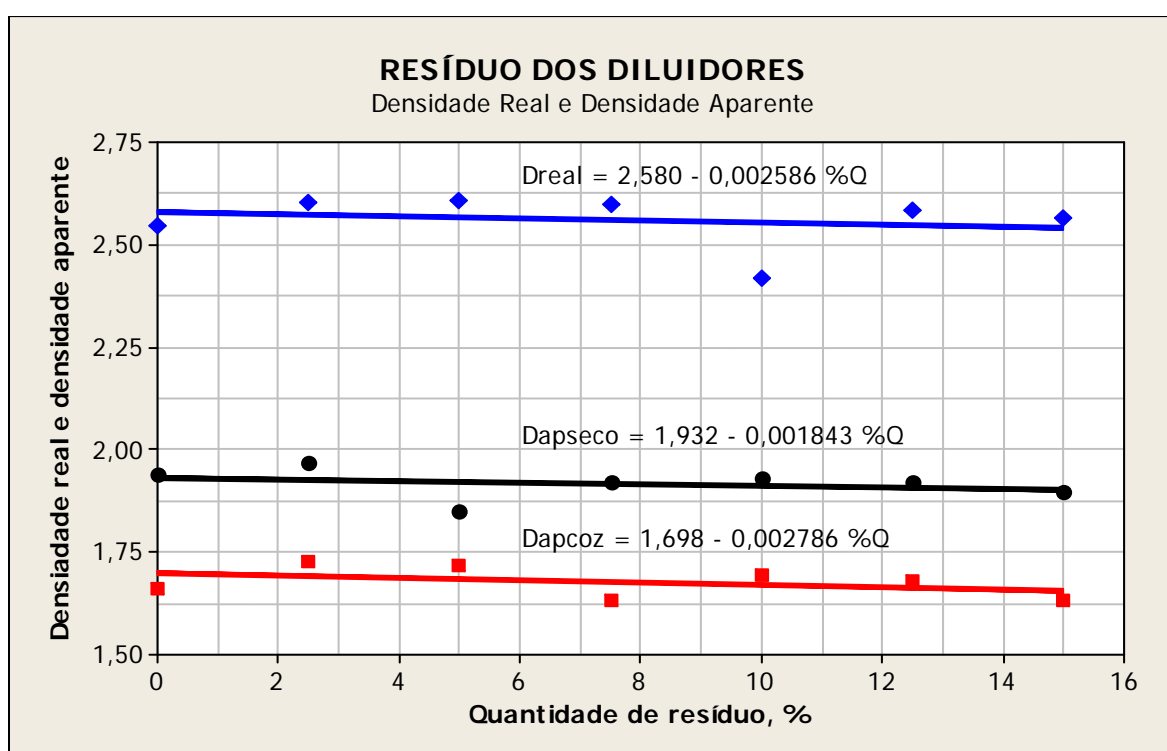


Figura 38 – Variação da densidade real do material cozido e densidade aparente do material seco e do material cozido com a quantidade de resíduo dos diluidores.

Os coeficientes lineares de expansão térmica, avaliados entre 20°C e 100°C, 300°C e 500°C mostram tendência para aumentar, quando cresce a quantidade de resíduo incorporada (figura 39). A relação de dependência dos coeficientes médios de expansão térmica da quantidade de resíduo é semelhante, qualquer que seja a temperatura considerada. Este é um comportamento frequentemente detectado, decorrente do tipo de dilatômetro usado.

No caso da CINCA, trata-se de um dilatómetro de contacto mecânico, em que parte da variação do comprimento dos provetes, no início do ensaio, é absorvida pelo ajustamento dos contactos entre o corpo de prova e a vareta de transmissão dos movimentos ao transdutor. Daí que seja mais correcto usar o valor do coeficiente de expansão entre 20 e 500°C, para avaliar o efeito do aumento da quantidade de resíduo na expansão térmica.

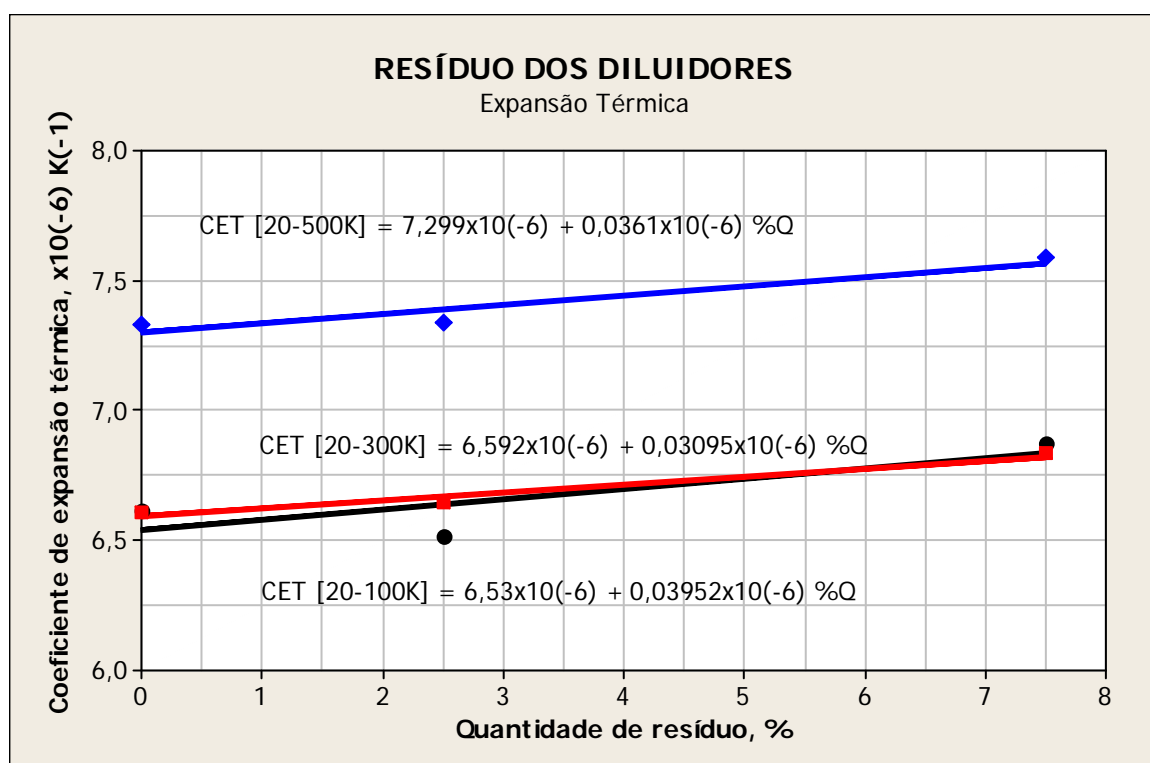


Figura 39 – Relação entre a expansão térmica da pasta cozida e a quantidade de resíduo dos diluidores.

Analisando o seu andamento, na figura 39, é evidente que o aumento da quantidade de resíduo provoca a subida do coeficiente de expansão térmica, embora de modo pouco acentuado: quando a quantidade de resíduo atinge 15%, o coeficiente médio de expansão térmica, entre 20 e 500°C, cresce apenas 7,4%. Contudo, deve acentuar-se que o resíduo não é constituído apenas por quartzo, mas inclui, para além deste, nacrite, moscovite, dolomite e calcite e quando se substitui pasta 0 por resíduo, a quantidade de quartzo incluída na parte removida é superior a 25% (24,4% é a percentagem de areia de quartzo na composição da

pasta 0). Daqui resulta que o efeito do aumento da quantidade de resíduo no comportamento dilatométrico não é tão acentuado, como seria de esperar se o resíduo fosse constituído apenas por quartzo e substituísse na pasta outros componentes, que não apenas o quartzo. Analisemos o efeito da densidade aparente do material cru e seco na resistência mecânica atingida pelo material cozido, quando cresce a quantidade de resíduo incorporada, de modo a concluir se é ou não vantajoso, do ponto de vista da resistência mecânica do material cozido, prensar para valores elevados da densidade aparente, de modo a obter valores elevados da resistência em seco. O gráfico da figura 40 mostra que os valores mais elevados de resistência mecânica correspondem a uma região onde se verificam os maiores valores de incorporação de resíduo e os valores mais baixos de densidade aparente em seco. Este é um comportamento em tudo similar ao que se verifica nos produtos com resíduos de tintas e vidrados incorporados. Contudo, na região dos baixos teores de resíduos ($<2\%$), a resistência mecânica do material cozido é independente da densidade aparente em seco. Esta é a situação que, em termos fabris, corresponde ao resíduo dos diluidores: se toda a quantidade produzida for incorporada, a percentagem da incorporação não ultrapassará os 2% da pasta produzida.

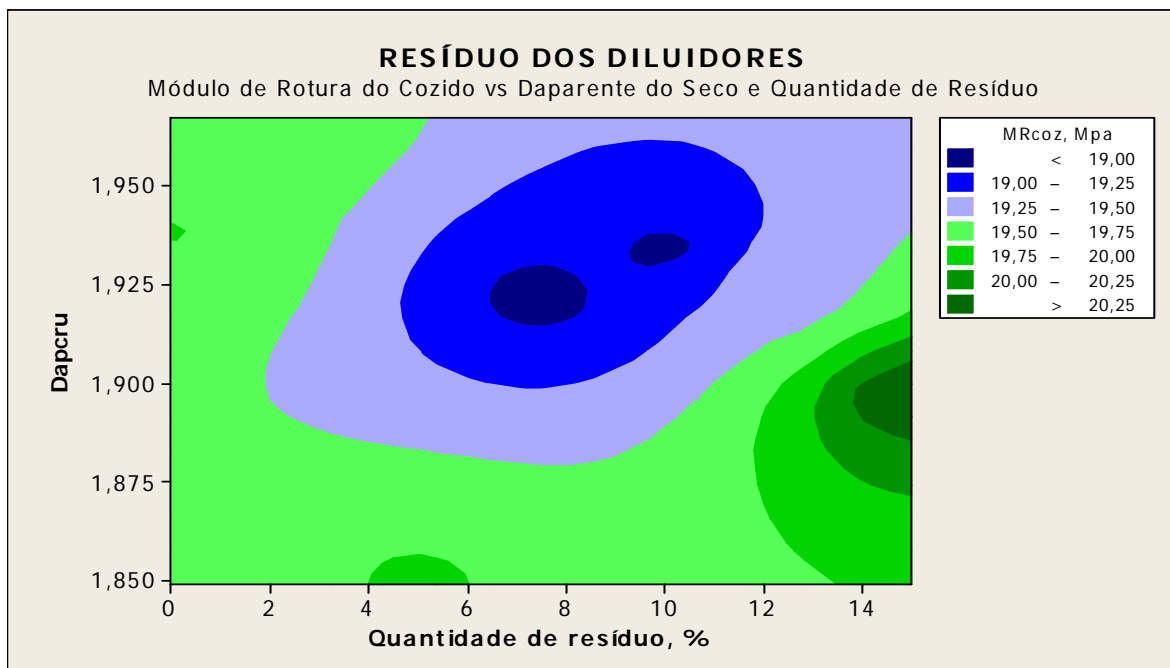


Figura 40 – Variação da resistência mecânica do material cozido em função da quantidade de resíduo de tintas e vidrados e da densidade aparente do material seco.

Finalmente, o efeito da incorporação do resíduo na cor do produto cozido é significativo, devido à presença de uma quantidade não desprezível de Fe_2O_3 , que influencia a cor do produto acabado (anexo 6), escurecendo-o e tornando mais rosa, características que se agravam quando se aumenta a quantidade de resíduo incorporada. Contudo, se atentarmos nos valores de L, a, b, correspondentes ao teor de 2,5% de resíduo - L=76,12 , a=5,63 b=15,90 - e os compararmos com os correspondentes da pasta 0 - L=75,36, a=6,19, b=16,57 - (anexo 6) verificamos que ainda são aceitáveis os níveis de coloração.

Em conclusão, a incorporação do resíduo dos diluidores não afecta tanto as propriedades tecnológicas dos produtos cozidos como o resíduo anterior. As propriedades mais negativamente afectadas são a cor em cozido, podendo daí resultar a necessidade de aumentar a espessura de vidro para atenuar o efeito da coloração mais escura do suporte.

3.1.4.3 Resíduo de Caco Cozido

Analisando o efeito da adição de caco não-vidrado nas dimensões dos produtos prensados e cozidos, verifica-se que a expansão de prensagem diminui à medida

que aumenta a quantidade de resíduo, como se pode ver através da figura 41. Do mesmo modo, a contracção verde-cozido também diminui com o aumento da quantidade de resíduo. Este é um comportamento típico, resultante da diminuição da fracção argilosa na composição da pasta. Do ponto de vista da expansão de prensagem, realça-se a semelhança entre o resíduo dos diluidores e o resíduo caco não vidrado.

Analisando o efeito da incorporação do caco não-vidrado na resistência mecânica do material seco e do material cozido, verifica-se que ambas diminuem com o aumento da quantidade de resíduo, de modo mais sensível a resistência mecânica do material cozido, como se torna evidente ao comparar os coeficientes angulares das rectas da figura 42.

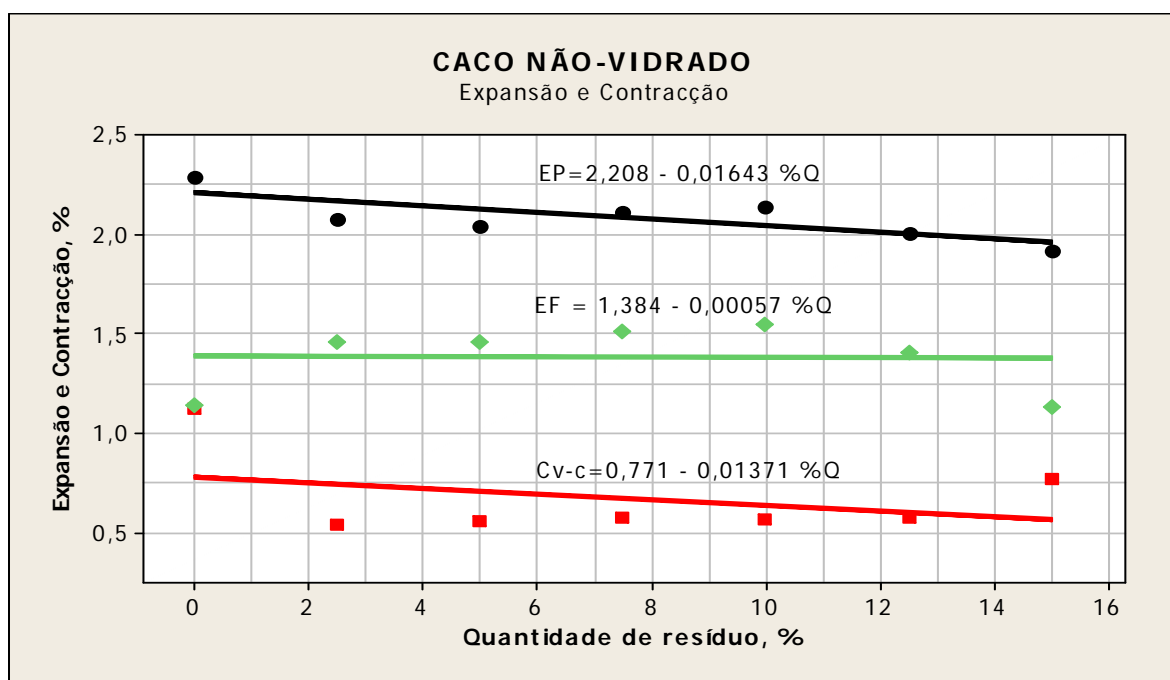


Figura 41 – Efeito da adição de resíduo caco não-vidrado na expansão de prensagem, na retracção verde-cozido e na expansão final. EP-expansão de prensagem, EF-expansão final, Cv-c – Contracção verde-cozido.

O decréscimo da resistência mecânica em cozido só em parte se justifica pela diminuição da resistência mecânica em seco. Contudo, o decaimento da

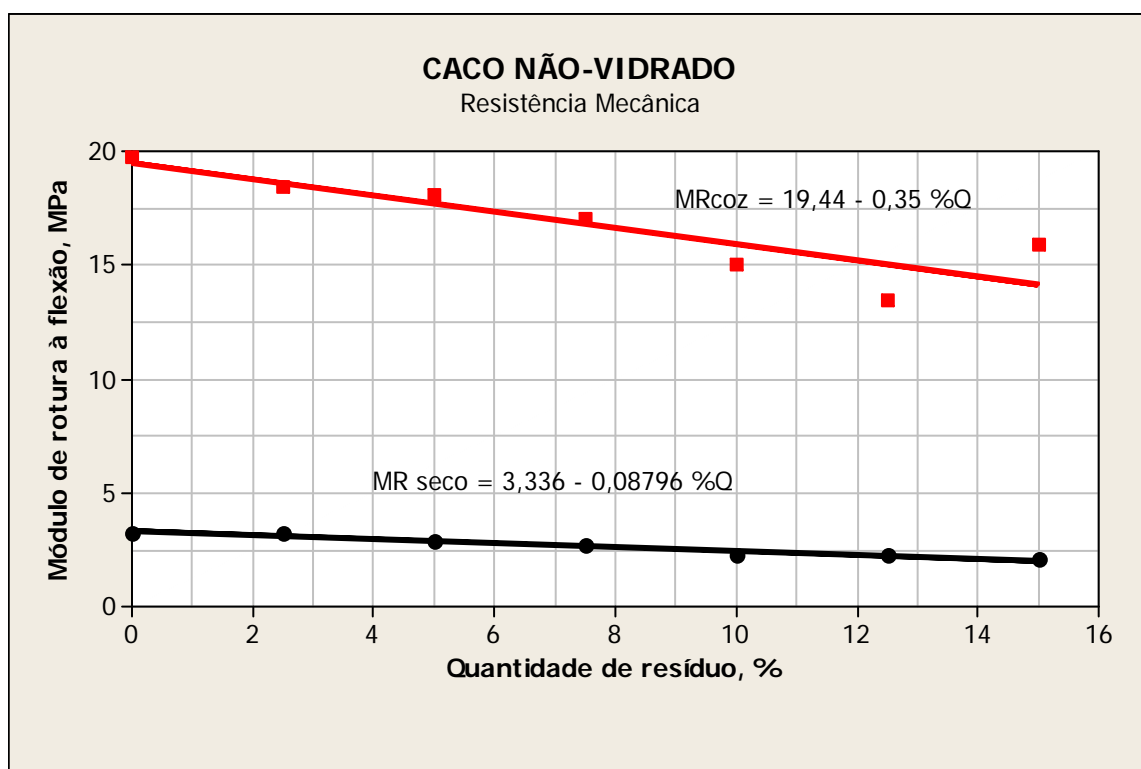


Figura 42 – Relação entre a percentagem de resíduo de caco não-vidrado adicionada e o módulo de ruptura do material cru e cozido.

resistência mecânica do material cru, quando a quantidade de resíduo passa de 0 para 15%, atinge os 40%, enquanto que, para a mesma variação da quantidade de resíduo, o decaimento da resistência mecânica em cozido se cifra em 27%. Estes valores denunciam um certo efeito de recuperação da resistência mecânica do material cozido, relativamente ao decaimento percentual que se verificou na resistência mecânica em seco. Muito provavelmente, a resistência mecânica do material cozido não será determinada exclusivamente pela valor da resistência das ligações que as espécies químicas estabelecem entre si nas partículas em contacto, mas deverá ser influenciada por algum mecanismo de reforço, gerado pela diferença de coeficientes de expansão da matriz e das partículas.

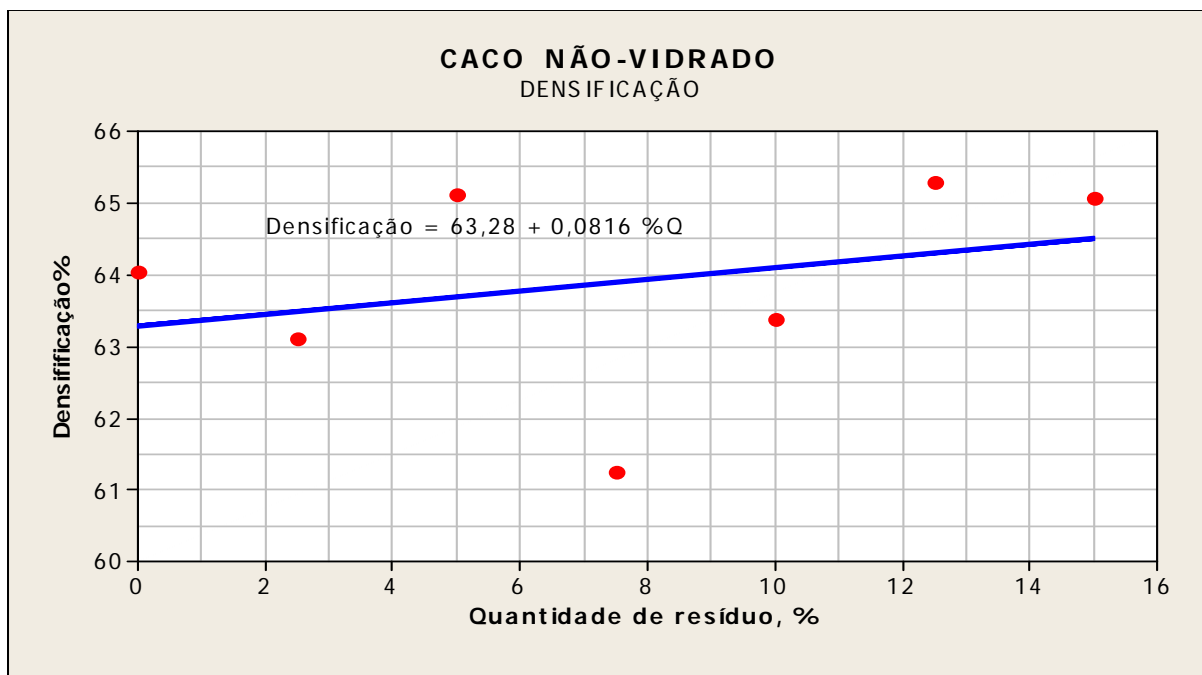


Figura 43 – Variação da densificação do produto cozido com a quantidade de resíduo de caco não-vidrado.

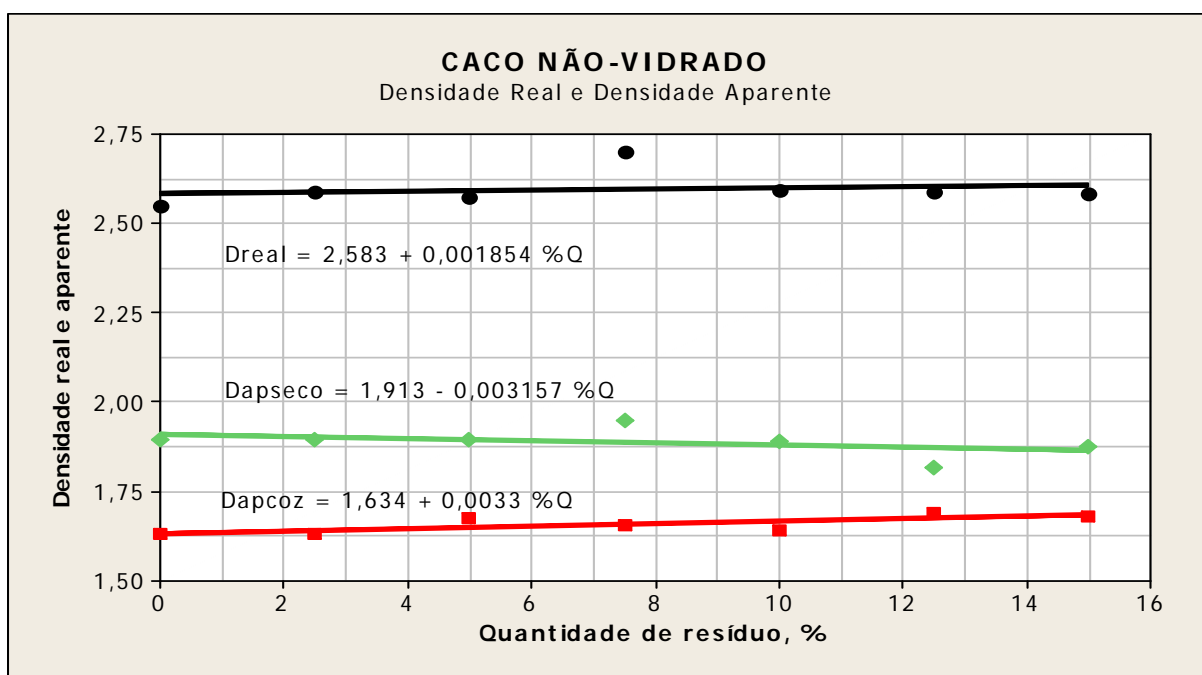


Figura 44 – Variação da densidade real do material cozido e densidade aparente do material seco e do material cozido com a quantidade de resíduo caco não-vidrado.

Uma outra hipótese, que pode justificar o reforço induzido pela presença das partículas de caco não-vidrado, relaciona-se com a possibilidade de ocorrer densificação das partículas de caco durante a cozedura, como é sugerido pelos gráficos das figuras 43 e 44.

A análise da evolução do índice de absorção de água (figura 45), mostra uma dependência pouco significativa da quantidade de resíduo, diminuindo apenas 5,4%, quando o resíduo passa de 0% para 15%. Caso não se verificasse qualquer modificação morfológica nas partículas de caco incorporadas na pasta e elas próprias não induzissem o aparecimento de defeitos microestruturais, teríamos, no final da cozedura, uma densidade aparente similar à da pasta sem resíduo. Não acontecendo isso, somos levados a crer que ocorre alguma densificação das partículas de caco quando recozidas.

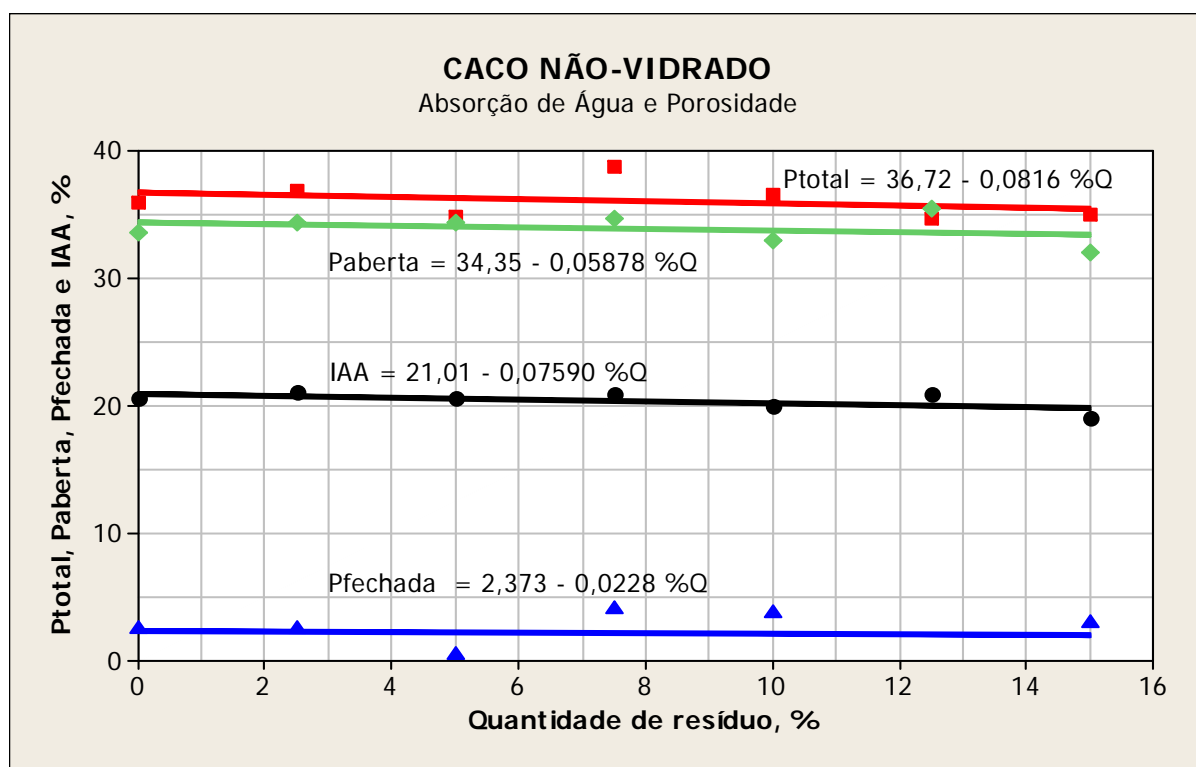


Figura 45 – Variação da porosidade e do IAA do produto cozido, em função da quantidade de caco não-vidrado.

O efeito da adição de caco cozido não-vidrado na expansão térmica pode ser avaliado através da análise da figura 46. Também neste caso os coeficientes de

expansão térmica crescem com a quantidade de resíduo, estimando-se em cerca de 8,7% o aumento do coeficiente de expansão térmica entre 20 e 500°C, quando a quantidade de resíduo atinge os 15%. Muito provavelmente, o coeficiente de expansão do caco usado (caco industrial) é superior ao da pasta 0.

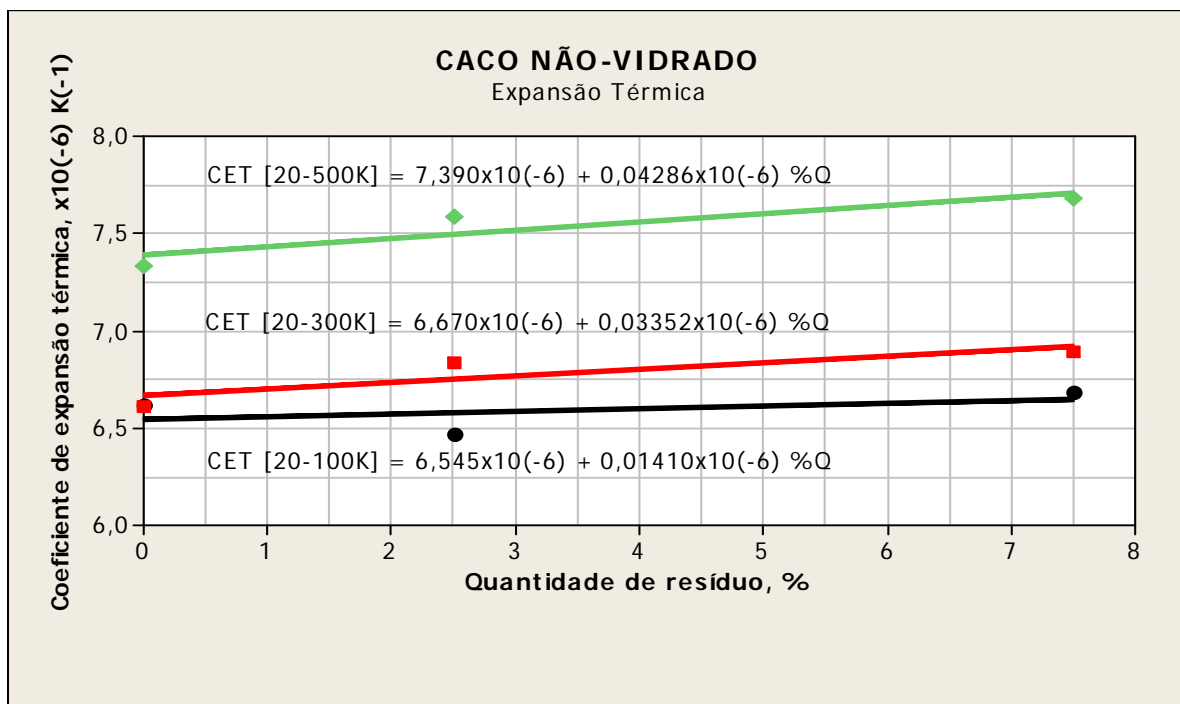


Figura 46 – Relação entre a expansão térmica da pasta cozida e a quantidade de resíduo de caco não-vidrado.

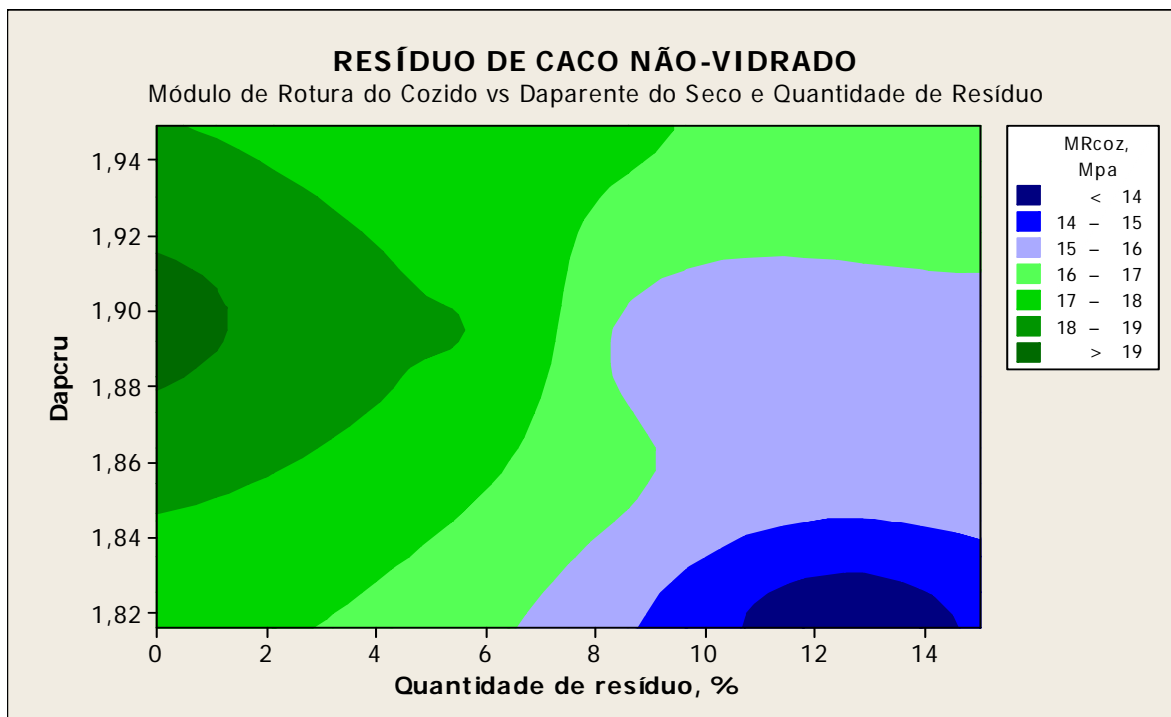


Figura 47 – Variação da resistência mecânica do material cozido em função da quantidade de resíduo de caco não-vidrado e da densidade aparente do material seco.

Analiseemos o efeito da densidade aparente do material cru e seco na resistência mecânica atingida pelo material cozido, quando cresce a quantidade de resíduo incorporada, de modo a concluir se é ou não vantajoso, do ponto de vista da resistência mecânica do material cozido, pensar para valores elevadas da densidade aparente, de modo a obter valores elevados da resistência em seco. O gráfico da figura 47 mostra que os valores mais elevados de resistência mecânica correspondem a uma região onde se verificam os menores valores de incorporação de resíduo e onde os valores de densidade aparente em seco são mais elevados.

Finalmente, o efeito da incorporação do resíduo na cor do produto cozido é praticamente irrelevante, originando produtos ligeiramente mais claros e mantendo a cor da pasta 0 (anexo 6).

Em conclusão, o principal efeito negativo que resulta da incorporação do resíduo caco não-vidrado faz-se sentir ao nível dos valores das resistências mecânicas em seco e em cozido. O principal benefício faz-se sentir ao nível da estabilidade

dimensional, gerando expansões finais muito pouco sensíveis à quantidade de resíduo incorporado.

3.1.4.4 Resíduo de Caco Cozido Vidrado

Analisando o efeito da adição de caco vidrado nas dimensões dos produtos prensados e cozidos, verifica-se que a expansão de prensagem diminui, à medida que aumenta a quantidade de resíduo, como se pode ver pela figura 48. Do mesmo modo, a contracção verde-cozido também diminui com o aumento da quantidade de resíduo. Tal como no caso do caco não-vidrado, este é um comportamento, resultante da diminuição da fracção argilosa na composição da pasta. Do ponto de vista da expansão de prensagem, realça-se a semelhança de comportamento entre o resíduo dos diluidores, o caco não-vidrado e o caco vidrado. Salienta-se a muito fraca sensibilidade da expansão final e a diminuição da contracção verde-cozido, à medida que se aumenta a quantidade de resíduo.

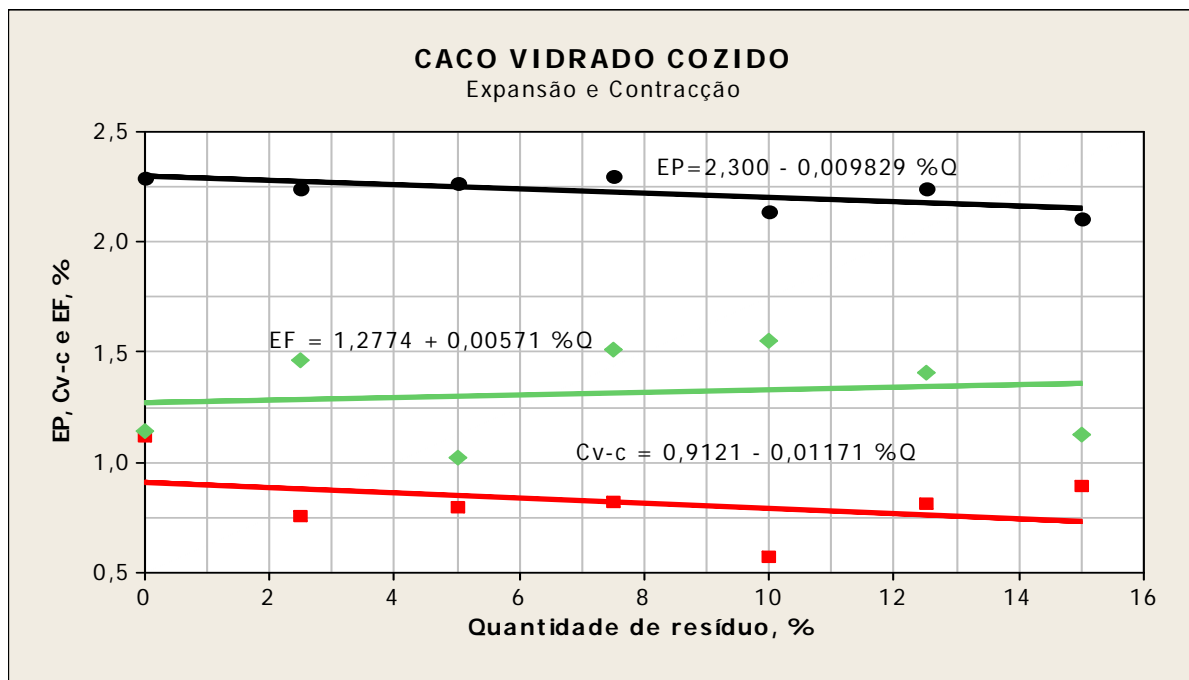


Figura 48 - Efeito da adição de resíduo de caco vidrado cozido na expansão de prensagem, na retracção verde-cozido e na expansão final. EP-expansão de prensagem, EF-expansão final, Cv-c – Contracção verde-cozido.

Analisando o efeito da incorporação do caco vidrado cozido, na resistência mecânica dos material seco e do material cozido (figura 49), verificamos que ambas as resistências diminuem com o aumento da quantidade de resíduo, de modo mais sensível a resistência mecânica do material cozido, como nos indicam as inclinações das duas rectas. Acentua-se que estes efeitos reflectem o empobrecimento da mistura em materiais finos argilosos. Contudo, o facto da resistência mecânica em seco decair 37%, quando a quantidade de resíduo passa de 0 para 15%, enquanto que a do material cozido decai apenas 21%, traduz um efeito semelhante ao que já referimos para o caco não-vidrado, hipótese reforçada pelas figuras 50 e 51, em que se detecta a diminuição da densificação e aumentos da porosidade, respectivamente.

A análise da evolução do índice de absorção de água (figura 51), mostra uma dependência pouco significativa da quantidade de resíduo, crescendo apenas 2,2%, quando o resíduo passa de 0% para 15%. A muito fraca dependência que a densidade aparente do material cozido mostra relativamente à quantidade de resíduo (figura 52), justifica que a densidade aparente apenas cresça 2,7% quando o resíduo passa de 0% para 15%.

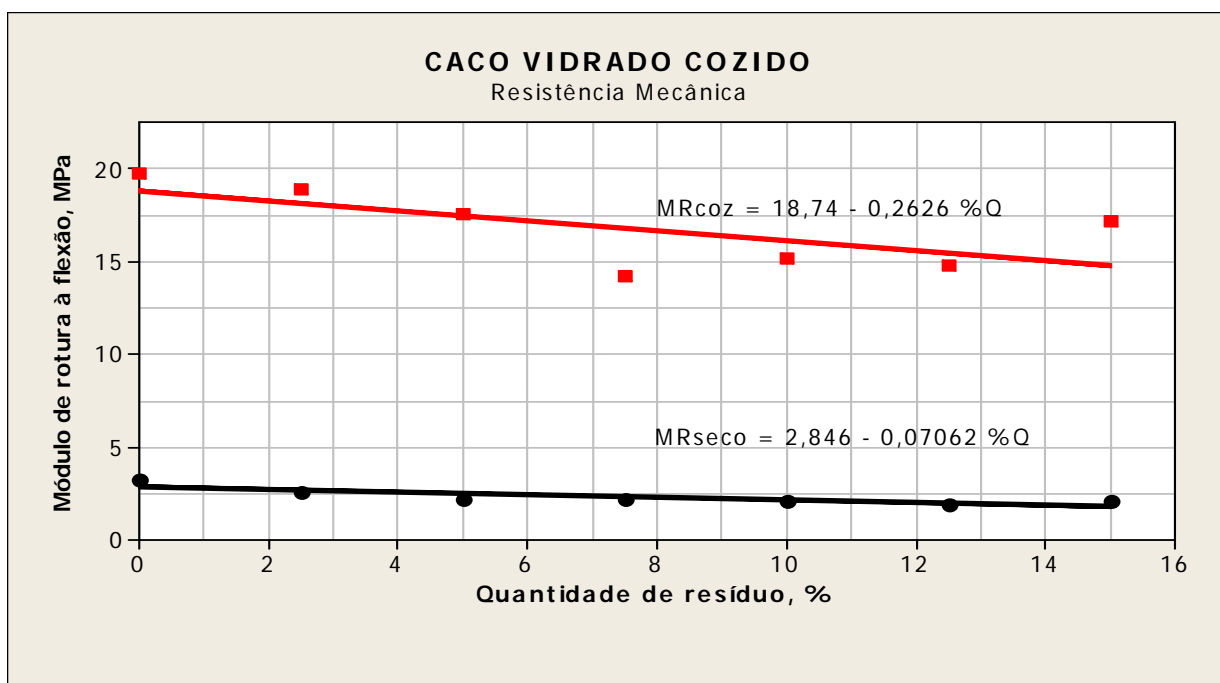


Figura 49 – Relação entre a percentagem de resíduo de caco vidrado cozido adicionada e os módulos de ruptura do material cru e cozido.

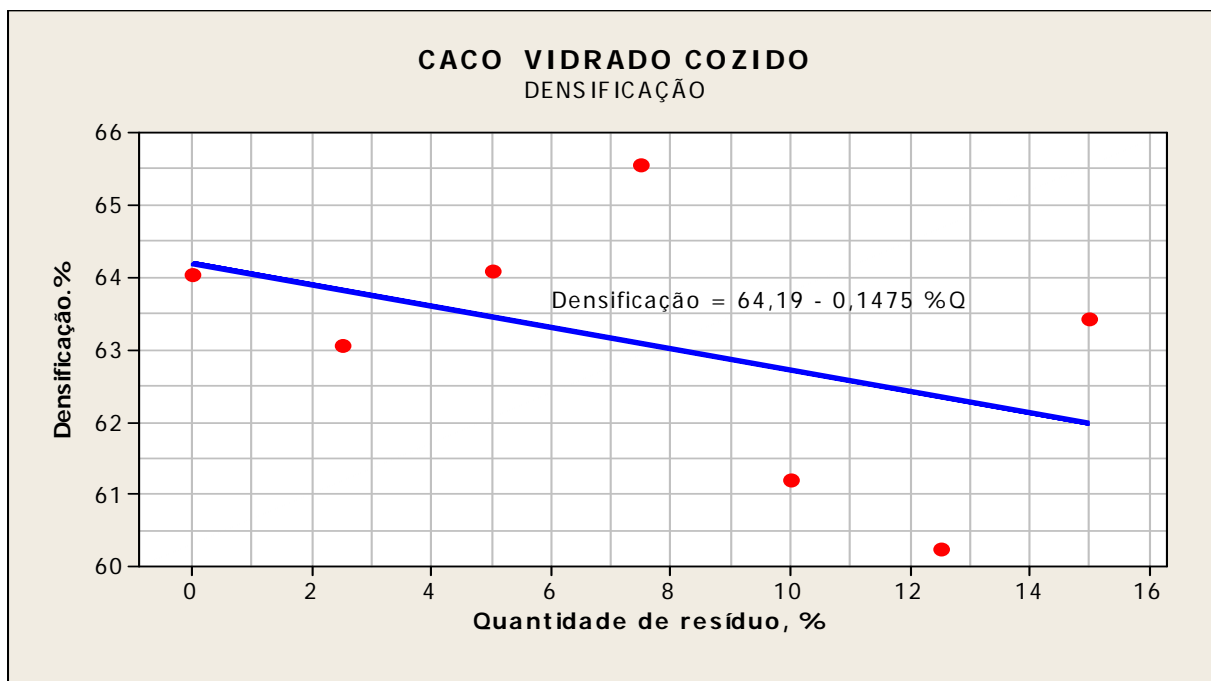


Figura 50 – Variação da densificação do produto cozido com a quantidade de resíduo de caco vidrado cozido.

Contudo, no mesmo intervalo de variação da quantidade de resíduo, a porosidade total cresce 6% (figura 51) e a densidade real cresce 4,1% (figura 52). Atendendo a que estas variações são calculadas considerando as rectas de variação dos gráficos – estimativas de variação - podemos afirmar que a incorporação do caco vidrado cozido é inócua, do ponto de vista das modificações morfológicas que pode induzir no produto cozido.

O efeito da adição de caco cozido vidrado na expansão térmica pode ser avaliado através da análise da figura 53. Também neste caso, os coeficientes de expansão térmica crescem com a quantidade de resíduo, estimando-se em cerca de 13% o aumento do coeficiente de expansão térmica entre 20 e 500°C, quando a quantidade de resíduo atinge os 15%. Tal como anteriormente, a expansão térmica das pastas com caco vidrado incorporado deverá traduzir o efeito da presença de uma fase (caco) com maior coeficiente de expansão térmica ($8,3-8,5 \times 10^{-6} K^{-1}$) e que se mantêm como entidades discretas na pasta cozida.

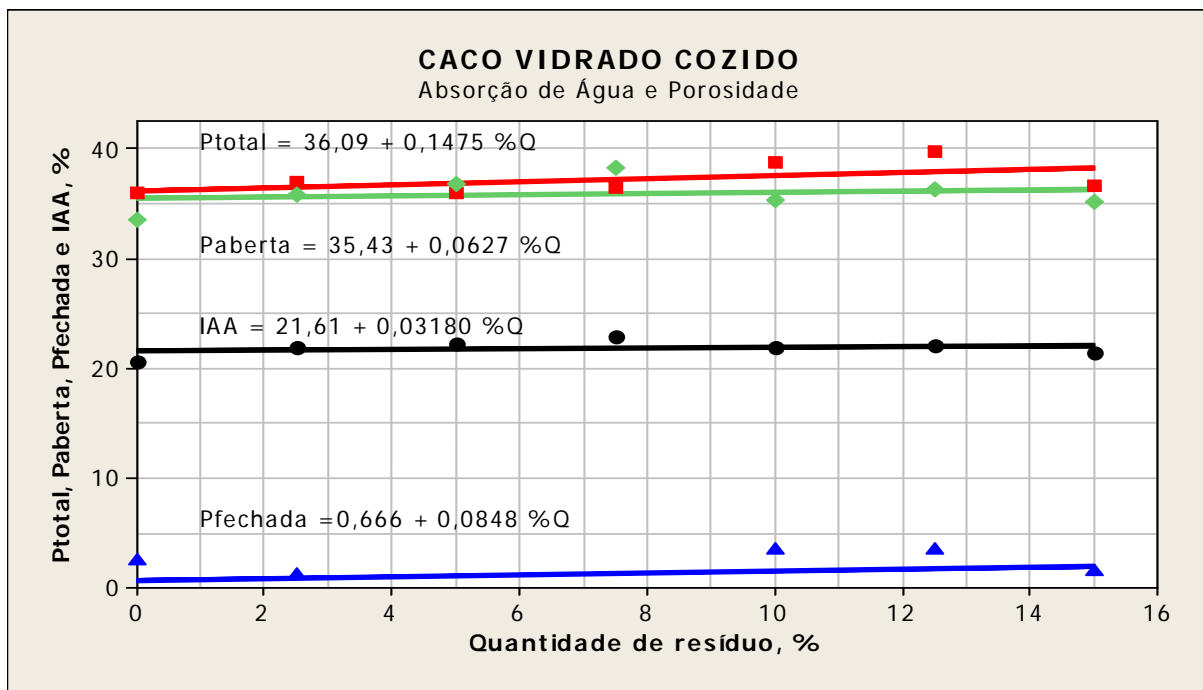


Figura 51 – Variação da porosidade e do IAA do produto cozido, em função da quantidade de caco vidrado cozido.

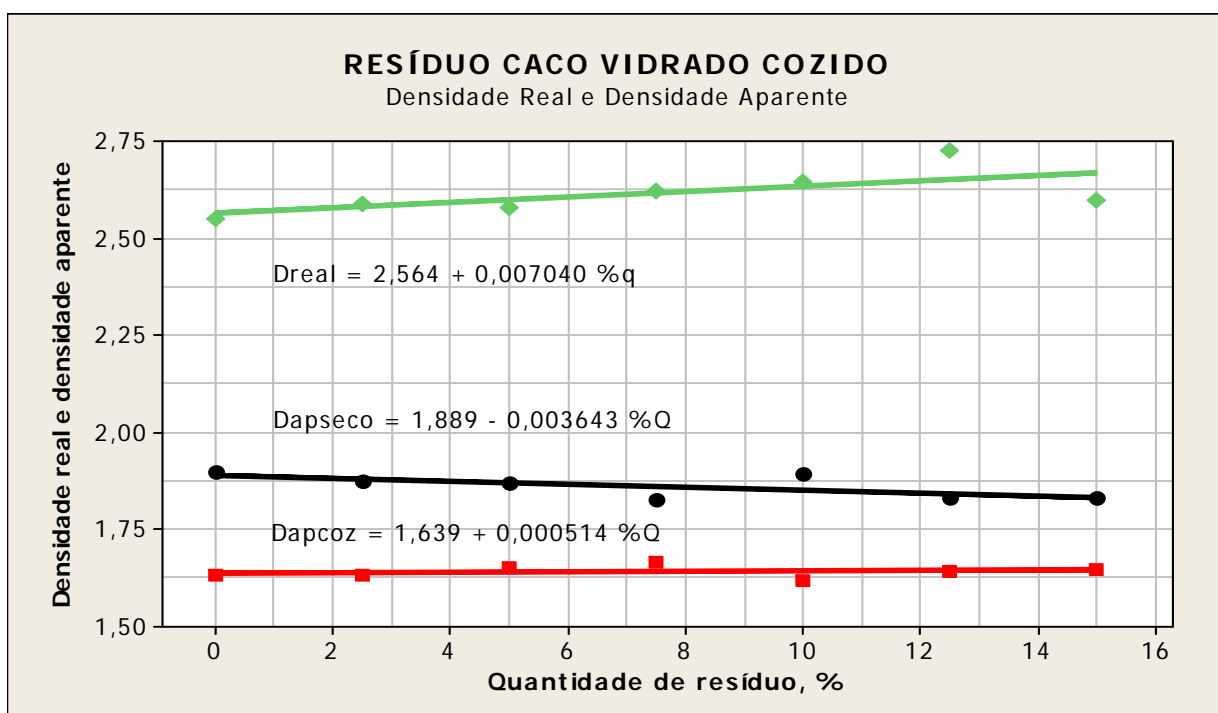


Figura 52 – Variação da densidade real do material cozido e densidade aparente do material seco e do material cozido com a quantidade de resíduo caco vidrado cozido.

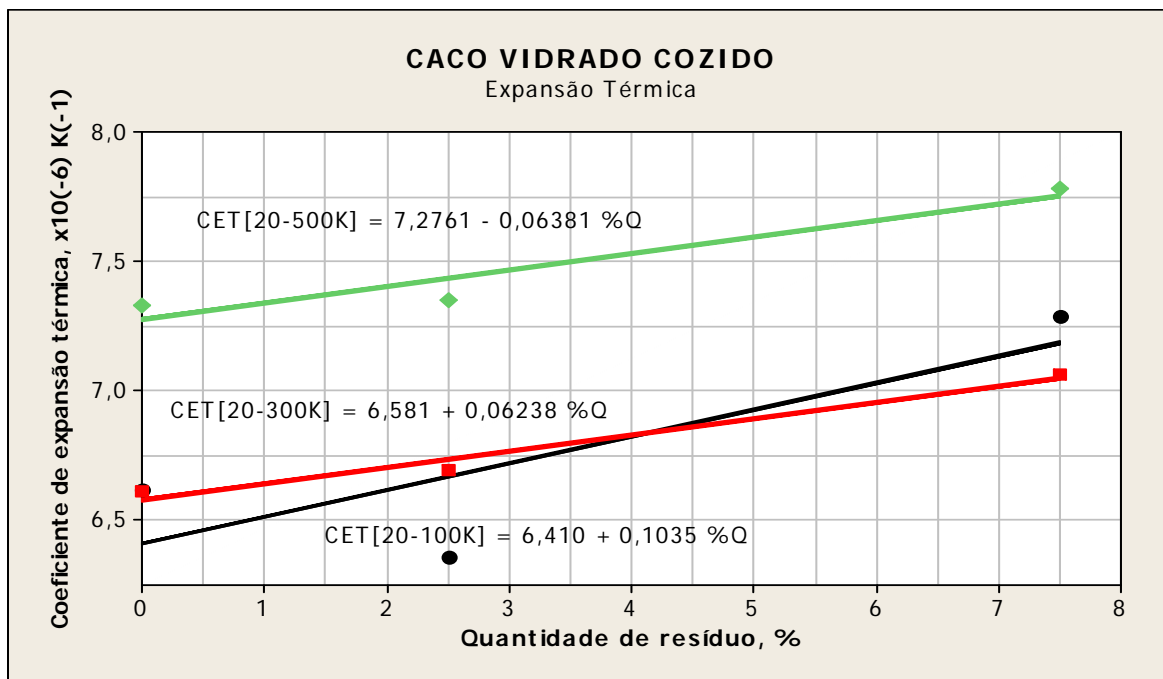


Figura 53 – Relação entre a expansão térmica da pasta cozida e a quantidade de resíduo de caco vidrado cozido.

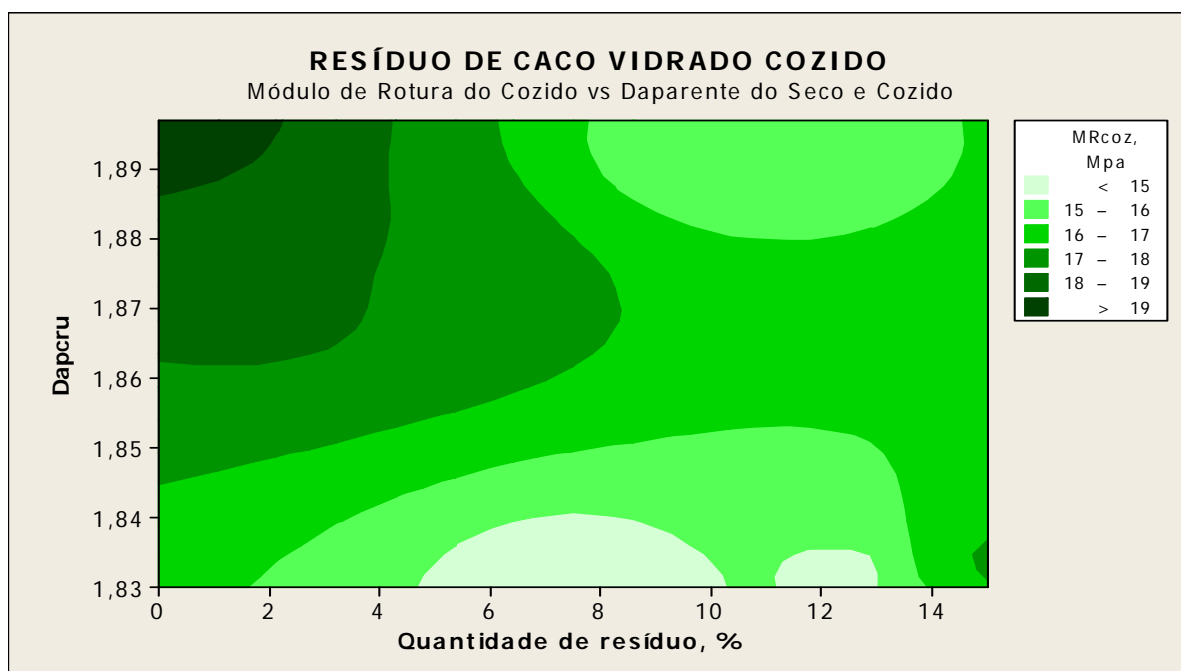


Figura 54 – Variação da resistência mecânica do material cozido, em função da quantidade de resíduo de caco vidrado cozido e da densidade aparente do material seco.

A análise do efeito da densidade aparente do material cru e seco na resistência mecânica atingida pelo material cozido, quando cresce a quantidade de resíduo

incorporada (figura 54), leva à conclusão que, do ponto de vista da resistência mecânica do material cozido, a incorporação de grandes quantidades de caco vidrado prejudica a resistência mecânica do produto cozido. Contudo, a área de maiores resistências mecânicas em cozido corresponde à região de baixos níveis de incorporação e maiores valores de densidade aparente em seco. Este comportamento é em tudo semelhante ao que se registou para o caco não-vidrado.

Finalmente, não se regista qualquer alteração da cor, independentemente da quantidade de resíduo incorporada.

Em conclusão, o principal efeito negativo que resulta da incorporação do resíduo caco vidrado cozido faz-se sentir ao nível dos valores das resistências mecânicas em seco e em cozido. O principal benefício faz-se sentir ao nível da estabilidade dimensional, gerando expansões finais muito pouco sensíveis à quantidade de resíduo incorporado. Este é um comportamento em tudo idêntico ao que havíamos mencionado para o caco não-vidrado.

CAPÍTULO 4

Conclusões Gerais, Medidas Correctivas e Sugestões para Trabalhos Futuros

Neste capítulo, apresentam-se as conclusões gerais, retiradas da análise dos resultados do trabalho experimental desenvolvido, as quais passarão as constituir linhas de orientação geral para condução do processo industrial que decorre na CINCA-Mealhada e permitirão actuar com maior racionalidade, sempre que as condições de funcionamento da instalação exigirem intervenções ao nível da composição e processamento da pasta cerâmica.

4.1 Conclusões

Pelos resultados anteriores é possível concluir que a natureza dos produtos fabricados – revestimentos porosos - e o processo de fabrico usado – bicozedura rápida - permitem que os resíduos gerados na actividade produtiva da CINCA-Mealhada possam ser reintroduzidos no processo. Contudo, para alguns deles, os resultados obtidos aconselham a que não se ultrapassem certos níveis de incorporação, uma vez que certas propriedades dos produtos finais são prejudicadas.

A reincorporação dos resíduos resultantes das operações de limpeza da secção de preparação de pasta, os resíduos do sistema de despoeiramento e os rejeitos de material prensado não levantam quaisquer tipos de problema, quer do ponto de vista da qualidade do produto, quer da condução do processo. As análises físico-químicas revelaram que estamos na presença de materiais de natureza semelhante à pasta base, não se justificando a realização de ensaios de avaliação dos efeitos da incorporação.

Os resíduos de rectificação de revestimento são em tudo idênticos ao caco vidrado cozido, pelo que o seu tratamento e incorporação seguirão os procedimentos adoptados para este. Os resíduos de rectificação do pavimento, embora de natureza diferente do anterior – mais denso, menor absorção de água e menor coeficiente de expansão térmica – apresentam semelhanças do ponto de vista da composição química, podendo ser tratados, seguindo as mesmas linhas de orientação do resíduo anterior. Previsivelmente, a presença deste resíduo numa matriz porosa fará com que diminua o índice de absorção de água do

produto. Contudo, se todo o resíduo produzido for incorporado na pasta, ele não representaria mais que 1% do total do consumo de matérias-primas frescas, o que, em nosso entender, não trará qualquer inconveniente para a qualidade do produto final e para a condução do processo produtivo.

Os resíduos de tintas e vidrados separados influenciam de modo significativo a resistência mecânica e o coeficiente de expansão térmica dos produtos cozidos. Ambas aumentam com a quantidade de resíduo, o que, do ponto de vista tecnológico, é muito interessante, embora não isento de riscos. Entre estes, refere-se o da formação de depósitos de pasta aderentes aos rolos, devido à maior fusibilidade daquela, quando a quantidade de resíduo é elevada. A cor do material cozido é pouco influenciada pela quantidade de resíduo, não constituindo as alterações de cor impedimento suficiente a que não se possa incorporar a totalidade dos resíduos produzidos. Contudo, atendendo a que a quantidade de resíduo produzida não ultrapassa 1,5% do total de pasta fresca consumida, e atendendo aos resultados obtidos, todo o resíduo produzido pode ser reincorporado no processo.

A incorporação do resíduo dos diluidores não afecta as propriedades tecnológicas dos produtos cozidos, tal como o resíduo de tintas e vidrados. A propriedade mais negativamente afectada é a cor em cozido, podendo daí resultar a necessidade de aumentar a espessura de vidrado, para atenuar o efeito da coloração mais escura do suporte. Contudo, atendendo a que a quantidade produzida não ultrapassa 2,5% do total da pasta fresca consumida, a sua total incorporação na pasta não acarreta quaisquer problemas, para a qualidade do processo e para a qualidade do produto.

Sobre o caco cozido, o principal efeito negativo, que resulta da sua incorporação na pasta, relaciona-se com a redução das resistências mecânicas do produto seco e do produto cozido. Estes factos constituem o principal óbice a que se possa incorporar a totalidade do resíduo produzido. De facto, a incorporação de 15% reduz a resistência mecânica do produto seco para 2 MPa e do cozido para 14,2 MPa, valores estes claramente nos limites do tecnologicamente aceitável. Relativamente à cor do produto final, não há qualquer prejuízo, não se colocando

quaisquer limites à quantidade que pode ser incorporada. Por último, refere-se a estabilidade dimensional dos produtos cozidos, proporcionada pela incorporação do caco cozido, é um argumento muito forte em favor da incorporação, nomeadamente quando se pretende enveredar pela produção dos grandes formatos, como é o caso da unidade CINCA-Mealhada.

Relativamente ao caco vidrado cozido, o principal inconveniente que se identifica, quando ele é incorporado na pasta, relaciona-se com o abaixamento das resistências mecânicas dos produtos seco e cozido, à semelhança do que se verificou com o caco não-vidrado. O principal benefício faz-se sentir ao nível da estabilidade dimensional, gerando-se expansões finais muito pouco sensíveis à quantidade de resíduo incorporado, como já havíamos sublinhado para o caco não-vidrado. Este é um comportamento em tudo idêntico ao que havíamos mencionado para o caco não-vidrado.

4.2 Medidas Correctivas

O processo de produção da indústria de revestimentos cerâmicos requer uma uniformidade dos componentes na composição da pasta para garantir a qualidade do produto acabado. Por esse motivo, devem ser implementadas algumas medidas no processo, com o objectivo de reduzir a produção de resíduos e evitar que estes sejam misturados com outros detritos.

De seguida sugerem-se algumas medidas possíveis de concretizar no processo produtivo:

- Na prensagem:

Recolher e armazenar adequadamente os restos das peças defeituosas geradas durante a etapa de prensagem, para incorporar no próprio processo.

Recuperar o material captado pela aspiração das prensas (pó mais finos).

- Na Secagem:

Armazenar em contentores específicos as peças defeituosas para facilitar a sua recuperação na etapa de preparação de pastas.

- Na Preparação de Vidros:

Controlar a qualidade de superfície dos vidrados e tentar recuperar os de menor qualidade em produtos de qualidade menos exigente.

Evitar o derramamento de material.

- Na aplicação de vidros:

Evitar o derramamento de material na alimentação das linhas de vidrar.

Aplicação do engobe e do vidro com ajuste do caudal de aplicação e adaptação das cantoneiras para recolha do excedente.

Lavagem das cabines de decoração com aplicação de sacos de ráfia (Big Bags) de forma a recolher os resíduos sólidos das lavagens.

Controlar e gerir correctamente os sistemas de armazenamento dos vidros (tanques e tinas).

- Na cozedura:

Armazenar em contentores específicos as peças defeituosas para facilitar a sua recuperação na etapa de preparação de pastas.

- Na escolha:

Armazenar em contentores específicos as peças defeituosas para facilitar a sua recuperação na etapa de preparação de pastas.

- Em toda a fabrica:

Educar e consciencializar todos os trabalhadores a todos os níveis, sobre a necessidade de reduzir a quantidade de resíduos gerados;

Realizar programas de produção adequados, que permitam minimizar o número de operações de limpeza das instalações;

Trabalhar em regimes contínuos de dois a três turnos para diminuir o número de operações de limpeza das linhas de vidragem;

Realizar um seguimento, mediante inventários, de todos os materiais tóxicos utilizados e educar os funcionários para a melhor forma de os manipular;

Os objectivos a alcançar para conseguir uma prevenção efectiva passam por minimizar a quantidade gerada, com a consequente diminuição de custos.

Não é previsível a existência de acções espectaculares e eficientes que originem uma redução importante e visível na produção de resíduos industriais num determinado ponto, se não se partir de uma situação inicial muito próxima do óptimo. No entanto, pode obter-se resultados aceitáveis, se somarmos os efeitos das diferentes intervenções individuais atrás propostas.

Para garantir a estabilidade do processo e do produto, deve constar no sistema de controlo de produção da fábrica um plano de amostragem que defina a frequência dos ensaios a realizar ao produto final. Os resultados devem ser registados e os registos guardados por um período de tempo de 5 anos ^[25], ou o período de garantia dado pela empresa aos seus produtos.

A amostragem deve ser representativa da produção, tendo em conta a família dos produtos definidas para cada característica. Para os ensaios previstos na secção 6.3.3 da EN 14411 deve ser seguida a norma EN ISO 10545-1^[25].

Os ensaios devem ser realizados segundo a norma EN 14111 e o descrito na documentação do sistema. Podem, no entanto, ser adoptados outros métodos alternativos aos referidos na normalização aplicável. No entanto dado tratar-se de uma empresa certificada, deve-se adoptar métodos de trabalho coincidentes com os objectivos da empresa.

A empresa deverá desenvolver e pôr em prática um conjunto de regras que descrevam o modo de operação do Sistema de Controlo da Produção, nomeadamente do controlo a realizar nas fases de recepção de matérias primas, controlo do produto em vias de fabrico, controlo dos equipamentos produtivos e da sua operação e controlo do produto final.

4.3 Sugestões para Trabalhos Futuros

O trabalho realizado até agora, permitiu-nos avaliar o efeito de cada um dos resíduos sobre as propriedades dos produtos secos e cozidos. É agora necessário avaliar o efeito conjunto dos vários resíduos, combinados nas mesmas proporções em que são produzidos, de modo a que se concretize o conceito

fábrica fechada. Como se disse anteriormente, exceptuando os resíduos de caco cozido vidrado e não-vidrado, todos os outros já são incorporados na pasta. O estudo das modificações a introduzir na composição da pasta, para que possa acomodar a totalidade dos resíduos , implica que seja necessário estudar convenientemente as propriedades mecânicas em cru e em cozido dos componentes plásticos da pasta.

Deve também ser avaliado o efeito individual de cada resíduo sobre o fendilhamento tardio do produto final cozido e vidrado.

Finalmente, na impossibilidade de consumir todo o caco produzido, a possibilidade de canalizar o excedente para as unidades de produção de grés e porcelânico da CINCA, constitui uma outra via para consumir a totalidade do resíduo produzido. Nesta utilização, o caco substituirá o talco usado na formulação daquelas pastas, fornecendo-lhes a quantidade de alcalino-terrosos necessária para promover a formação dos eutéticos que facilitam a formação da fase líquida durante a cozedura. Para concretizar este objectivo, deverá estudar-se os efeitos que essa substituição induz, ao nível das propriedades tecnológicas dos produtos finais e dos produtos intermédios.

5. Bibliografia

[1] Ministério da saúde, Departamento de Estudos e Planeamento - “OMS: As metas da saúde para todos: metas da estratégia regional, europeia da saúde para todos”, Lisboa, 1985.

[2] APICER (Associação Portuguesa da Indústria Cerâmica) e CTCV (Centro Tecnológico de Cerâmica e do Vidro) – “ Impactes Ambientais e Comércio de Emissões – Industria Cerâmica: Um caso de estudo” – Associação Portuguesa da Industria cerâmica – Dezembro de 2004.

[3] Eliseo Monfort, Irina C. López, Gustavo M. Gasch - “Cuestiones sobre medio ambiente para um técnico del sector cerámico” – ITC – Instituto de Tecnologia Cerâmica — 1999

[4] Denis e Donella Meadows, - “Limits to Grow” – Sustainability Institute – Chelsea Green Pub. Co - 1972.

[5] Denis e Donella Meadows, - “Beyond the limits” – Chelsea Green Pub. Co – 1992.

[6] APICER – Associação Portuguesa da Industria Cerâmica e CTCV – Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro - “Guia para Implementação de um Sistema de Controlo de Produção para a Marcação CE de Pavimentos e Revestimentos Cerâmicos” — Maio de 2007.

[7] A.Blasco, A.Escardino, G.Busani, E.Monfort, J.L.Amorós, J.Enrique, V.Beltrán, P.Negre - “ Tratamiento de Emisiones Gaseosas, Efluentes Líquidos y Resíduos Sólidos de la Industria Cerámica” – Instituto de Tecnologia Cerâmica – Universitat Jaume e Asociacion de Investigacion de las Industrias cerámicas – AICE.

[8] MN.G. Costa, M.J.Ribeiro, J.A.Labrincha, “Reutilização in situ das lamas residuais de uma industria cerâmica”, Cerâmica Industrial, V7 (5), pág. 44-50, 2002

[9] OCDE, FINEP – “Manual de Oslo – Proposta de Directrizes para Colecta e Interpretação de Dados sobre Inovação Tecnológica” – terceira edição – 1997.

[10] OCDE (1996). “The OECD Jobs Strategy – Technology, Productivity and Job Creation, V1”, Paris.

[11] J.L.Batista e D.B.Lucas – Introdução á ciência e tecnologia dos materiais cerâmicos.

[12] R.C. Mackenzie - “Differential Thermal Analysis” – Volume 1 – Fundamental Aspects — The Macaulay Institute for Soil Research Craigiebukler, Aberdeen. - Academic press – London and New York – 1970

[13] Bernhard Wunderlich - “Thermal Analysis” –, Academic press – 1990.

[14] Wesley WM. Wendlandt, John Wiley - “Thermal Methods of analysis” – Second edition — Department of Chemistry – University of Houston – Houston – Texas – 1974.

[15] R.C. Mackenzie - “Differential Thermal Analysis” – Volume 2 – Applications— The Macaulay Institute for Soil Research Craigiebukler, Aberdeen. - Academic press – London and New York – 1972

[16] Mackenzie, R.C - “Differential Thermal Analysis of Clays” – 1970.

[17] www.acmelab.com

[18] AD. Cullity – “Elements os X-ray diffraction” 3^aed – Massachusetts, Addison-Wesley Publishing Company, 1967.

[19] Celso de Sousa, Figueiredo G. – “Minerais Industriais – Matérias-primas cerâmicas” – Instituto nacional de Investigação Científica, 1992.

[20] George Jackson - “Introduction to Whitewares” — London

[21] António Tomás da Silva Fonseca - “Densificação e crescimento de grão em Dolomites” — Tese de Doutoramento - Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro – Universidade de Aveiro – 1988 – pág. 127- 137

[22] G.F. Celso, “Argilas – O que são e para que servem”, Fundação Calouste Gulbenkian, 1998.

[23] Kátia R. Ferrari, Critiano F. Ferri, Luciano L. da Silva, Luís Batista e Paulo M. de Figueiredo Filho - “Acções para a diminuição da Geração de resíduos na Industria de Revestimentos Cerâmicos e a reciclagem da “raspas” – Parte I”: Resultados preliminares, Cerâmica Industrial, V7 n^o.2 –pág. 38-41, 2002.

[24] E.Monfort, J.E. Enrique – “ Economia energética e vantagens meio-ambientais da reutilização de resíduos” – Cerâmica Industrial, V1 n^o.4,5, pág. 14-20, 1996.

[25] www.Korth.de

[26] Joseph L.Rosenholtz and Dudley T. Smith, - “Linear Thermal Expansion of calcite, Var. Iceland Spar, and Yule Marble” – Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, New York.

[27] Fernandes, P.F., Oliveira, A.P.N.; Hertz D. - “Reciclagem do lodo da estação de tratamento de efluentes de uma indústria de revestimentos cerâmicos. Parte II: Ensaios laboratoriais” – Cerâmica Industrial, V8 nº.2, pág. 26-34, 2003.

[28] Generalitat valenciana – “Manual de Prevencion de impactes ambientales en la industria de baldosas cerâmicas”.

[29] W.F. Smith, - “Principles of Materials Science and Engineering”, Second edition, McGraw-Hill Publishing Company, 1990.

[30] M. Thompson, J. N. Walsh, “A Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry”, Blackie, 1983.

[31] W.E. Worrall - “Clays and Ceramic Raw Materials” – Second edition — Elsevier Applied Science Publishers.

[32] C.Modesto, V.Bristot, G.Menegali, M de Brida, M. Mazzucco, A.Mazon, G. Borba, J.Virtuoso, M.Gastaldon, A.P.Novaes de Oliveira. - “Obtenção e Caracterização de Materiais Cerâmicos a partir de Resíduos Sólidos Industriais” – Cerâmica Industrial, V8 nº.4, pág. 14-18, Julho/Agosto 2003.

[33] F.Negre, J.C. Jarque, C.Feliu e J.E. Enrique - “Estudo da Operação de Atomização de Pós Cerâmicos em Escala Industrial: Seu Controle e Automatização” – Cerâmica Industrial, V5 nº.2, pág. 47-52, 2000.

[34] Adriano M. Bernardin, Diana de S. Felisberto, Maisa T. Daros, Humberto G. Riella - “Reaproveitamento de Resíduos de Polimento e de Esmaltação para Obtenção de Cerâmica Celular” – Cerâmica Industrial, V11 nº.5/6, pág. 31-34, Setembro/Dezembro 2006.

[35] Martins, C.A., Sordi, V.L., Bruno, R.S.S., Zauberas, R. T., Boschi, A.O. - “Metodologias para Avaliação da Possibilidade de Incorporação de Resíduos

Industriais em Massas Cerâmicas Conformadas por Extrusão” – Cerâmica Industrial, V10 nº.4, pág. 32-34, Julho/Agosto 2005.

[36] Manuel J. Ribeiro, José M. Ventura, e João A. Labrincha - “A Atomização como Processo de Obtenção de Pós para a Industria Cerâmica” – Cerâmica Industrial, V6 nº.5, pág. 34-40, Setembro/Outubro 2001.

[37] H. Bennett, G. J. Oliver, - “XRF Analysis of Ceramics, Materials and Allied Materials” – John Willey & Sons -1992.

[38] C.B. Boss, K.J. Freedmen, - “Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry” – Perkin Elmer – 1997.

6. Anexos

Anexo 1

Procedimentos de Trabalho Laboratorial / Semi-Industrial

- 1.1 Moagem de resíduos de produção industrial em moinho de bolas.
- 1.2 Moagem de resíduos de produção industrial em moinho de mandíbulas.
- 1.3 Determinação da % de humidade vs % de sólidos.
- 1.4 Determinação da % de resíduo.
- 1.5 Preparação das pastas cerâmicas.
- 1.6 Determinação da densidade.
- 1.7 Determinação da viscosidade.
- 1.8 Acerto da reologia das pastas cerâmicas.
- 1.9 Atomização.
- 1.10 Humidificação dos pós.
- 1.11 Peneiração dos pós atomizados.
- 1.12 Determinação da distribuição granulométrica.
- 1.13 Prensagem dos pós atomizados.
- 1.14 Determinação da % de Expansão/Contração (EN ISO 10545-2).
- 1.15 Secagem.
- 1.16 Cozedura.
- 1.17 Determinação da resistência à flexão (EN ISO 10545-4).
- 1.18 Determinação da % de absorção de água (EN ISO 10545-3).
- 1.19 Determinação da densidade aparente por absorção de água (EN ISO 10545-3).
- 1.20 Determinação da densidade aparente por imersão em mercúrio.
- 1.21 Determinação da densidade real ou densidade teórica (Picnómetro de Hélio)
- 1.22 Análise colorimétrica

1.1 Moagem de Resíduos de Produção Industrial em Moinho de Bolas

1. Objectivo

O Objectivo desta instrução de trabalho é o de proceder a redução dimensional do resíduo de produção, pelo processo de moagem.

2. Definições

Nenhuma aplicável

3. Referências

Manual de instruções – Moinho

4. Instrução de Trabalho

Aparelhos e utensílios

- Moinho
- Balança digital

Modo Operatório

- Para os resíduos de Caco Cozido e Caco vidrado cozido efectuou-se uma prévia redução dimensional usando o moinho de mandíbulas segundo a instrução de trabalho nº. 1.2.
- Determinar a % de humidade do resíduo segundo a instrução de trabalho nº.1.3.
- Pesagem da carga pela seguinte ordem:
 - 25Kg de resíduo seco
 - 2,5% de caulino
 - 1,5% de desfloculante
 - Água (Quantidade a determinar por forma a obter uma mistura com 60 a 65% de sólidos)
- Carregar a carga a moer no moinho.
- Fechar o moinho.

- Colocar a moer. (Em média os resíduos moeram em 4 horas o que equivale a 14.400 r.p.m.)
- Abrir o moinho.
- Retirar amostra.
- Determinar a %Sólidos da amostra segundo a instrução de trabalho nº.1.5.
- Determinar a % de resíduo segundo a instrução de trabalho nº.1.4.
- Se o resíduo de moagem se encontrar entre 0% a 3%, encontra-se pronto para descarga.
- Se o resíduo estiver > 3%, fechar o moinho e colocar novamente a moer, segundo o procedimento atrás descrito, repetir até obter a % de resíduo desejado.
- Para descarregar, colocar um recipiente por baixo do moinho.
- Retirar a tampa ao moinho.
- Inclinar o suficiente para que a pasta esorra por acção da gravidade para o recipiente.

1.2 Moagem de Resíduos de Produção Industrial em Moinho de Mandíbulas.

1. Objectivo

O Objectivo desta instrução de trabalho é o de proceder a redução dimensional do resíduo de Caco cozido e Caco cozido vidrado.

2. Definições

Nenhuma aplicável

3. Referências

Nenhum aplicável

4. Instrução de Trabalho

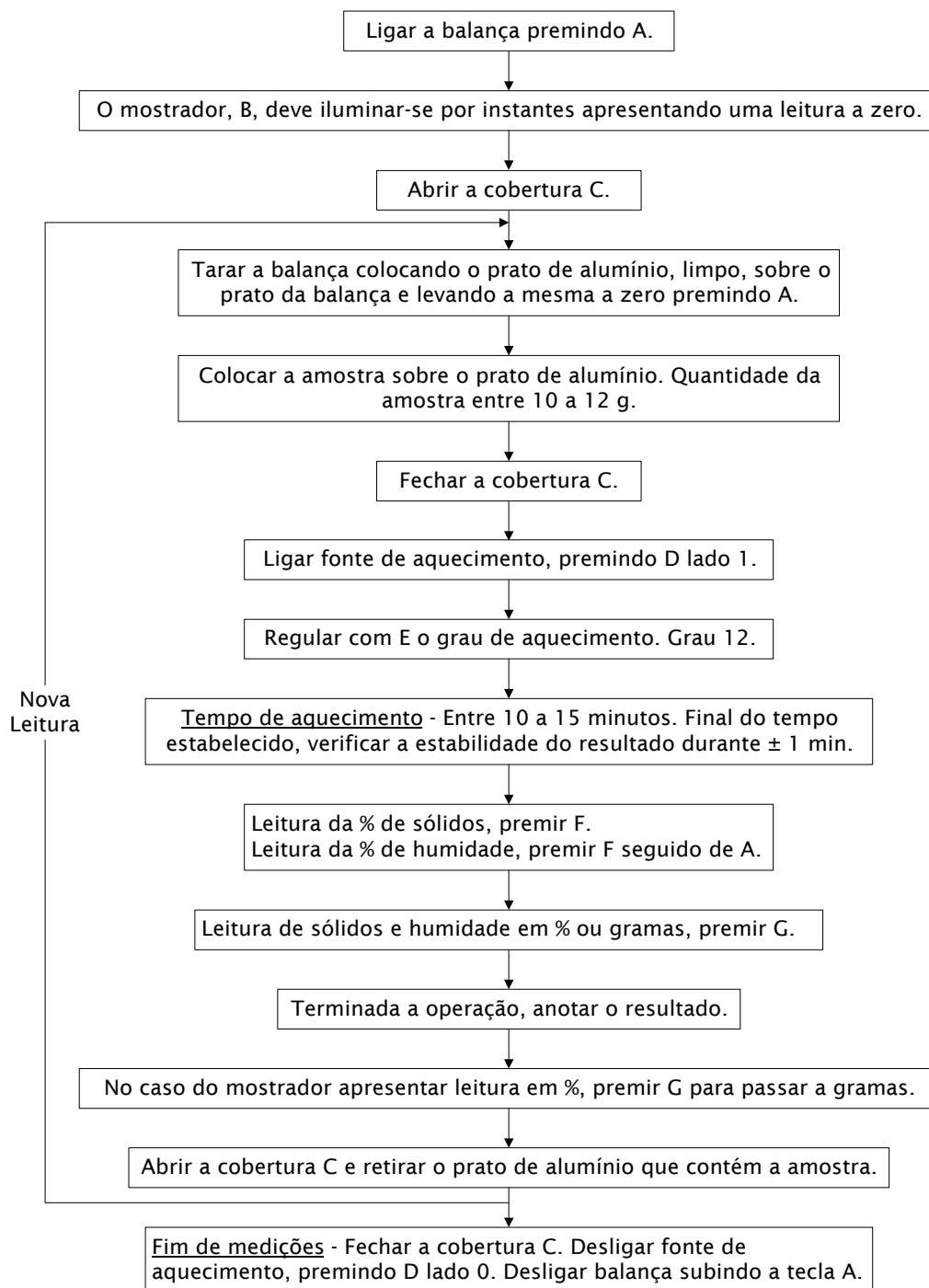
4.1 Aparelhos e utensílios

- Moinho de mandíbulas.
- Espátula carregadora.

4.2 Modo Operatório

- Ligar o moinho.
- Com uma espátula carregadora alimentar a tremonha do moinho.
- Recolher o resíduo moído.

4.2 Modo Operatório



1.4 Determinação da % de Resíduo

1. Objectivo

O Objectivo desta instrução de trabalho é o de proceder a determinação da percentagem de sólidos de uma amostra de suspensão.

2. Definições

Nenhuma aplicável

3. Referências

Nenhuma aplicável

4. Instrução de Trabalho

4.1 Modo operativo

- Determinar a % de humidade da amostra segundo a instrução de trabalho nº.1.3.

- Pesar aproximadamente 100gr da amostra.
- Passar a amostra no peneiro de 63µm.
- Secar o resíduo retido no peneiro na estufa a 60°C durante 30 minutos.
- Secar o resíduo retido no peneiro na estufa a 100°C durante 1 hora.
- Pesar o resíduo seco.
- Efectuar os cálculos para determinação da % de Resíduo, conforme descrito em 4.2.

4.2 Cálculo da % de Resíduo

A percentagem de resíduo ao peneiro de malha 63µm, %R, é calculada através da seguinte formula:

$$\%R_x = \frac{[P_x]}{[Pa]_x[\%S]} \times 100$$

Onde:

P_x = Peso do resíduo seco relativamente ao peneiro 63µm (g).

%S = % de sólidos da amostra (%).

P_a = Peso da amostra inicial.

1.5 Preparação das Pastas Cerâmicas

1. Objectivo

O Objectivo desta instrução de trabalho é o de proceder à preparação de pastas cerâmicas partindo de pó atomizado sem adição de resíduos de produção, e misturar em diferentes percentagens e individualmente os resíduos a estudar, previamente moídos.

2. Definições

Nenhuma aplicável

3. Referências

Nenhuma aplicável

4. Instrução de Trabalho

4.1 Aparelhos e utensílios

- Balança digital.
- Agitador

4.2 Modo operativo

- Para cada resíduo a estudar pesar 6 potes com 10Kg secos de pó atomizado virgem.
- Em cada pote adicionar respectivamente a quantidade de 2,5%, 5%, 7,5%, 10%, 12,5% e 15% de resíduo.
- Adicionar a quantidade de água necessária para obter uma suspensão com $\pm 65\%$ de Sólidos.
- Agitar a mistura.
- Determinar a % sólidos da suspensão.

1.6 Determinação da Densidade

1. Objectivo

O Objectivo desta instrução de trabalho é o de proceder a determinação da densidade de suspensões.

2. Definições

Picnómetro – Instrumento utilizado para a rápida determinação do peso específico, densidade, de líquidos ou soluções.

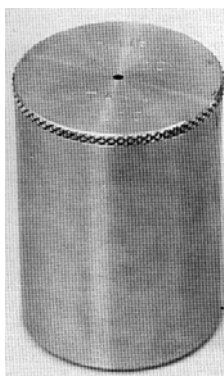
3. Referências

Manuais de instruções – Ceramic Instruments. “Catalogo Generale”, pág. 246 e 247.

4. Instrução de Trabalho

4.1 Aparelhos e utensílios

- Picnómetro



- Balança

4.2 Modo operativo

- Verificar se o picnómetro está limpo e seco.
- Encher completamente o picnómetro com a suspensão que se pretende fazer a leitura.

- Fechar o picnómetro com a respectiva tampa e deixar verter o excesso de suspensão pelo orifício, A, da tampa.
- Tapar o orifício, A, da tampa do picnómetro, passá-lo por água e secar.
- Tarar a balança e pesar o picnómetro com a suspensão. Anotar o peso.
- Calcular o valor da densidade, efectuando os cálculos do ponto 4.3., e registar o valor.
- Verter a suspensão e lavar o picnómetro.

4.3 Cálculo da Densidade

A densidade, d , expressa em Quilograma por litro é calculada através da seguinte formula:

$$Densidade = \frac{[P1] - [P0]}{[C]}$$

onde :

$P1$ = Peso do picnómetro com suspensão (Kg).

$P0$ = Peso do picnómetro (Kg) = 0.2 Kg.

C = Capacidade do picnómetro (l) = 0.1 l.

1.7 Determinação da Viscosidade

1. Objectivo

O Objectivo desta instrução de trabalho é o de proceder a determinação da viscosidade de suspensões com o viscosímetro Taça Ford 4.

2. Definições

Viscosidade – Propriedade dos fluidos que se traduz por oferecerem resistência ao escoamento.

3. Referências

Manuais de instrução – Ceramic Instruments. “Catalogo Generale”, pág. 324 e 325.

4. Instrução de Trabalho

Aparelhos e utensílios

- Viscosímetro Taça Ford 4

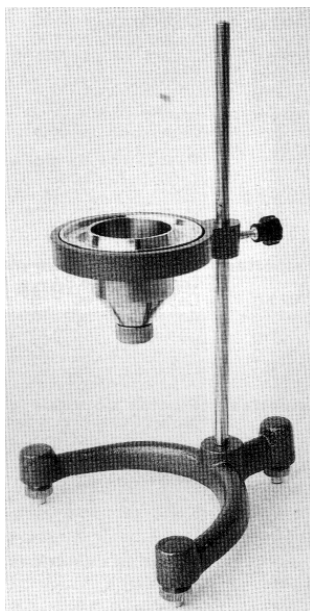


Figura 1 – Taça Ford. Capacidade = 0,1l. Orifício calibrado com $\varnothing = 4\text{mm}$

- Cronómetro.

4.2 Modo Operatório

- Verificar se o viscosímetro está limpo e seco.
- Colocar o viscosímetro no respectivo suporte.
- Verificar se o cronómetro marca zero. Caso não marque premir o botão de forma a ficar a zero.
- Tapar o orifício da base do viscosímetro, com o dedo, e encher a taça Ford com a suspensão que se pretende fazer a leitura.
- Simultânea mente retirar o dedo do orifício do viscosímetro e premir o botão do cronómetro "Start / Stop".
- Deixar a suspensão vazar por acção da gravidade e quando terminar premir o botão do cronómetro " Start / Stop ".
- Anotar o tempo de escoamento em segundos.
- Calcular o valor da viscosidade, efectuando os cálculos do ponto 4.3., e registar o valor.
- Lavar o viscosímetro.

4. 3 Cálculo da Viscosidade

A viscosidade, V, expressa em °E é calculada através da seguinte fórmula :

$$Viscosidade = \frac{[T_1]}{[T_2]}$$

onde :

T1 = Tempo necessário para o vazamento da suspensão (s).

T2 = Tempo necessário para o vazamento da água (s) = 10 s.

1.8 Acerto da Reologia das Pastas Cerâmicas

1. Objectivo

O Objectivo desta instrução de trabalho é o de sistematizar todos os procedimentos relativos ao acerto das condições reológicas das pastas cerâmicas.

2. Definições

Nenhuma aplicável.

3. Referências

Nenhuma aplicável.

4. Instrução de Trabalho

4.1 Aparelhos e utensílios

- Viscosímetro Taça Ford 4
- Picnómetro

Modo operativo

- Determinar a Densidade da suspensão segundo a instrução de trabalho nº.1.6.
- Acertar a densidade com adição de água até obter um valor entre 1,60 e 1,65 gr/l.
- Determinar a Viscosidade da suspensão segundo a instrução de trabalho 1.7.
- Se necessário acertar a viscosidade da suspensão com adição de desfloculante, até obter o valor de $\pm 20s$.

1.9 Atomização

1. Objectivo

O Objectivo desta instrução de trabalho é o de proceder à atomização das suspensões cerâmicas.

2. Definições

Barbotina – Solução aquosa de partículas sólidas.

Atomização – Secagem da barbotina, a partir da pulverização da suspensão no interior de uma câmara aquecida o atomizador.

Atomizador – Equipamento utilizado para a secagem da barbotina.

3. Referências

F. Negre JCJarque, C. Feliu e J.E. Enrique. Estudo da Operação de Secagem por Atomização de Pós Cerâmicos em Escala Industrial: Controlo e Automatização. *Cerâmica Industrial* 47 - 52, **2000**.
[<http://www.cermicaindustrial.org.br>]

Manuel J. Ribeiro, José M. Ventura, João A. Labrincha. A Atomização como Processo de Obtenção de Pós para a Industria Cerâmica. *Cerâmica Industrial* 34 - 40, 2001.
[<http://www.cermicaindustrial.org.br>]

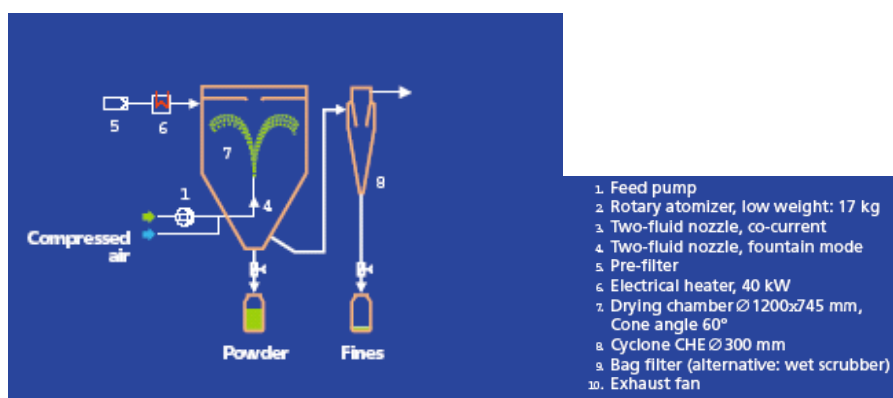
Wourdwide N. Niro Inc. [<http://www.niroinc.com>]

4. Instrução de Trabalho

4.1 Aparelhos e utensílios

- Agitador
- Atomizador – Niro Production Minor tm

(Dimensão da câmara 1200 x 745 mm, ângulo do cone – 60°, Capacidade de evaporação de água de 5 a 30 Kg/h, Tamanho médio de partícula 10 – 90 µm)



Modo Operatório

- Colocar a barbotina a atomizar em agitação.
- Proceder ao acerto da Reologia da suspensão (Densidade entre 1,60 e 1,65 e viscosidade a ± 20 s).
- Ligar o Atomizador:
 - 1 – Rodar o botão 0/I, para a posição I.
 - 2 – Ligar o sistema de despoeiramento-
 - 3 – Ligar a ventoinha de exaustão (Exhaust Fare).
 - 4 – Ligar as resistências pela ordem 4,5 – 9 – 4,5.
 - 5 – Deixar subir a temperatura da câmara até aos 300°C.
 - 6 – Ligar o ar comprimido e regular para 55 bar.
 - 7 – Montar a bomba na cavidade da câmara.
 - 8 – Ligar a bomba.

- 9 – Ligar a exaustão.
- 10 – Quando as temperaturas tiverem estabilizadas, iniciar a atomização colocando o tubo de recolha dentro do recipiente com a suspensão em agitação.
- Recolher o pó obtido pela atomização.
- Recolher os finos obtidos pela atomização.
- Desligar o Atomizador:
 - 1 – Recolher o pó atomizado.
 - 2 – Retirar o tubo de recolha de dentro do recipiente onde se encontrava a suspensão e colocá-lo dentro de um recipiente com água.
 - 3 – Deixar a trabalhar algum tempo só com água para limpar todo o circuito.
 - 4 - Desligar a bomba.
 - 5 – Desligar as resistências.
 - 6 – Aguardar cerca de 5 a 10 minutos.
 - 7 – Retirar a bomba da câmara e colocar em água.
 - 8 – Ligar novamente a bomba e deixar trabalhar na água durante algum tempo.
 - 9 – Desligar a bomba.
 - 10 – Quando a temperatura atingir 70 – 80°C, desligar a exaustão.
 - 11 – Desligar o ar comprimido.
 - 12 – Desligar o despoeiramento.
 - 13 – Rodar o botão 0/I, para a posição 0.

1.10 Humidificação dos Pós Atomizados

1. Objectivo

O Objectivo desta instrução de trabalho é o de proceder a humidificação dos pós atomizados com 0,5% de humidade média, de forma a se obter uma humidade de 3 a 5% semelhante às condições de produção industrial.

2. Definições

Humidificação – Aumentar a percentagem de humidade.

3. Referências

Nenhuma aplicável

4. Instrução de Trabalho

4.1 Aparelhos e utensílios

- Pistola de Vaporização por ar comprimido.
- Cortina em plástico.
- Espátula de madeira.

4.2 Modo operativo

- Determinar a % de humidade do pó atomizado.
- Pesar o pó.
- Determinar a quantidade de água necessária para aplicar.
- Estender a cortina de plástico no chão.
- Distribuir uniformemente o pó sobre a cortina.
- Encher o depósito da pistola de vaporização com a quantidade de água a aplicar.
- Pressionar o gatilho da pistola e aplicar a água vaporizada uniformemente por todo o pó.
- Quando o pó escurecer uniformemente, parar e com o auxílio das pontas da agitar para misturar o pó humedecido com o pó seco.
- Espalhar novamente o pó na cortina com o auxílio de uma espátula.

- Continuar a vaporização até terminar a quantidade de água.
- Recolher o pó e deixar em repouso.

4. 3 Cálculo da quantidade de água

A quantidade de água a adicionar, Q_{H2O} , expressa em mililitros (ml) é calculada através da seguinte fórmula :

$$Q_{H2O} = \frac{[P_{\text{seco}} \times 5\%]}{[100\% - 5\%]} - P_{\text{água}}$$

$$P_{\text{água}} = P_{\text{total}} - P_{\text{seco}}$$

$$P_{\text{seco}} = P_{\text{total}} \times (100 - \%H)$$

onde :

P_{seco} = Peso seco da amostra.

$P_{\text{água}}$ = Peso de água presente na amostra.

P_{total} = Peso total da amostra

$\%H$ = Percentagem de humidade da amostra.

1.11 Peneiração dos Pós Atomizados

1. Objectivo

O Objectivo desta instrução de trabalho é o de proceder a remoção de grânulos de pós, formados durante o processo de atomização e humidificação.

2. Definições

Peneiração – Método mecânico ou manual existente para separar sólidos ou partes de uma substância sólida que apresente grãos com dimensões diferentes ou para desfazer pequenos aglomerados de substâncias.

3. Referências

Wikipédia –<http://wikipedia.org>

4. Instrução de Trabalho

4.1 Aparelhos e utensílios

- Peneiro de 1mm.
- Reservatório.
- Espátula carregadora

4.2 Modo operativo

- Com a espátula carregadora colocar o pó sobre o peneiro.
- Agitar o peneiro manualmente.
- Retirar os grânulos acumulados sobre o peneiro.
- Recolher o pó passante.
- Determinar a % de humidade do pó peneirado.

1.12 Determinação da Distribuição Granulométrica.

1. Objectivo

O Objectivo desta instrução de trabalho é o de determinar o tamanho médio de partícula dos pós atomizados.

2. Definições

Distribuição granulometrica - Análise Granulométrica é o processo que visa definir, para determinada amostra, a percentagem em peso que cada dimensão possui em relação ao total da amostra em análise.

3. Referências

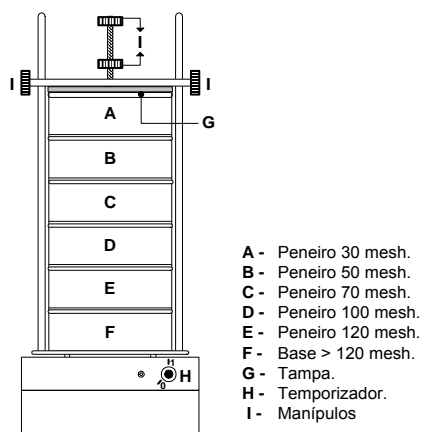
Wikipédia –<http://wikipedia.org>

Manual de Instrução – Ceramic Instruments. “catálogo Generale”, pág. 276 a 279.

4. Instrução de Trabalho

4.1 Aparelhos e utensílios

- Aparelho de peneiração electromecânico.



- Balança.
- Pincel, folha de papel e prato de alumínio.

4.2 Modo operativo

- Pesar 100 g da amostra de pó atomizado.
- Verificar se os peneiros estão limpos e secos.
- Encaixar os peneiros pela ordem correcta da figura 1.
- Colocar a amostra no peneiro A.
- Colocar a tampa, G, no peneiro A.
- Colocar o conjunto dos peneiros na máquina de peneiração electromecânica.
- Apertar os manípulos para que os peneiros fiquem fixos.
- Rodar o temporizador, H, para a posição 1.
- Quando terminar a operação o temporizador, H, encontra-se na posição 0. Desapertar os manípulos e retirar o conjunto de peneiros.
- Efectuar a seguinte operação para cada um dos peneiros (A, B, C, D e E) e base (F) : com a ajuda de um pincel despejar o conteúdo do peneiro para uma folha de papel. Passar o mesmo para um prato de alumínio, previamente tarado, e pesar (g) a quantidade de pó atomizado retido nesse peneiro. Registar o valor para cada peneiro.

1.13 Prensagem dos Pós Atomizados

1. Objectivo

O Objectivo desta instrução de trabalho é o de formar provetes com dimensão média $10 \times 10 \text{ cm}^2$ a partir dos pós previamente prensados.

2. Definições

Prensagem - Processo de conformação por pressão sobre o pó atomizado, comprimindo-o em moldes metálicos.

3. Referências

João Lopes Batista, Darlindo Batista Lucas. Introdução à Ciência e Tecnologia dos Materiais Cerâmicos. 15 – 16.

4. Instrução de Trabalho

4.1 Aparelhos e utensílios

- Prensa Gabrielli (50 bar /254,34 Kg/cm²)
- Tabuleiro
- Espátula em madeira

Modo operatório

- Ligar a prensa no rodando o botão O/I, para a posição I.
- Ligar a chave de activação da prensa.
- Baixar os cunhos inferiores para a posição de enchimento.
- Encher as matrizes de pó.
- Retirar o excedente com o auxílio da espátula de madeira.
- Recolher o excedente para o tabuleiro.
- Baixar os pulsões superiores, até entrar em contacto com o pó, ligeiramente para baixo da superfície.
- Subir os pulsões superiores para retirar o ar.
- Voltar a descer até aplicar uma pressão de 50 bar (254,34 Kg/cm²).

- Subir os pulsões superiores na totalidade.
 - Activar a extracção.
- Recolher os provetes prensados.

1.14 Determinação da % de Expansão / Contracção

1. Objectivo

O Objectivo desta instrução de trabalho é o de sistematizar todos os procedimentos relativamente à determinação da % de Expansão em cru e % de contracção em cozido.

2. Definições

Parquímetro - Por vezes também chamado de craveira é um instrumento utilizado para medir a distância entre dois lados simetricamente opostos de uma amostra.

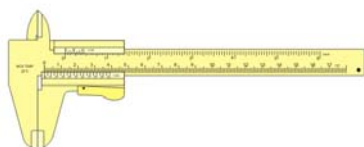
3. Referências

Nenhuma aplicável

4. Instrução de Trabalho

4.1 Aparelhos e utensílios

- Parquímetro (Craveira)



Modo operatório

- Após a prensagem, numerar as arestas dos provetes.
- Medir as arestas dos provetes com o parquímetro e registar os valores.
- Medir as arestas dos cunhos da prensa e registar os valores.

- Calcular a % de expansão, efectuando os cálculos do ponto 4.3 e registar o valor.
- Cozedura
- Após a cozedura medir as arestas dos provetes.
- Calcular a % de contracção, efectuando os cálculos do ponto 4.3 e registar o valor.

Cálculo da % de Expansão e % de Contracção

A % de Expansão final, %Ef, é calculada do seguinte modo:

$$\%EF = \frac{L_2 - L_o}{L_o} \times 100$$

A % de Contracção, %C, é calculada pela seguinte formula:

$$\% C = \frac{[L_0 - L_2]}{[L_0]} \times 100$$

Onde,

Lo – Dimensão da aresta após a prensagem (cm)

L2 – Dimensão da aresta após a cozedura (cm)

1.15 Secagem

1. Objectivo

O Objectivo desta instrução de trabalho é o de secar os provetes antes da cozedura.

2. Definições

Nenhuma aplicável

3. Referências

Nenhuma aplicável

4. Instrução de Trabalho

4.1 Aparelhos e utensílios

- Estufa.

Modo operativo

- Colocar a estufa a uma temperatura estável de 60°C.
- Colocar os provetes no seu interior empilhados fase com fase, tardo com tardo.
- Deixar secar durante 24h.
- Aumentar a temperatura para 120°C.
- Deixar secar mais 24h.
- Retirar os provetes e deixar arrefecer à temperatura ambiente.

1.16 Cozedura

1. Objectivo

O Objectivo desta instrução de trabalho é o de sistematizar todos os procedimentos relativamente à cozedura dos provetes.

2. Definições

Nenhuma aplicável

3. Referências

Nenhuma aplicável

4. Instrução de Trabalho

4.1 Aparelhos e utensílios

- Forno Welko TA463 Máq.125 com 93.72 metros de comprimento.

4.2 Modo operativo

- Identificar os provetes.
- Distribuir os provetes longitudinalmente à largura da entrada do forno.
- Após 32 minutos recolher os provetes à saída do forno.

1.17 Determinação da Resistência à Flexão

1. Objectivo

O Objectivo desta instrução de trabalho é o de sistematizar todos os procedimentos relativamente à determinação da resistência à flexão.

2. Definições

Nenhuma aplicável

3. Referências

Norma ISO 10545-4 – Determinação da resistência à Flexão.

4. Instrução de Trabalho

4.1 Aparelhos e utensílios

- Parquímetro.
- Aparelho de carga de ruptura.

Ter em atenção a posição dos rolos de apoio, ver figura 1A:

Fig. 1A

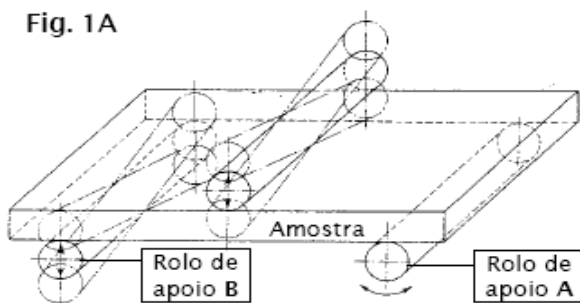
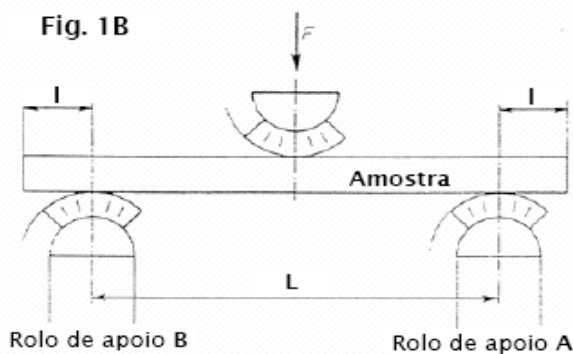


Fig. 1B



Rolo de apoio A – tem movimento de rotação.

Rolo de apoio B – tem movimento de oscilação.

4.2 Modo operatório

- Medir a largura, b , da amostra com o parquímetro e registar o valor.
- Ajustar a distância entre apoios L , de acordo com as tabelas 1 e 2.

Dimensão da amostra (mm)	Diâmetro do Rolo (mm) , d	Distância entre os pontos de apoio e as extremidades da amostra (mm), l
≥ 95	20	10
< 95 but ≥ 48	10	5
< 48 but ≥ 18	5	2

Tabela 1 – Diâmetro dos roletes e comprimento l (ver figura 1) para diferentes dimensões, segundo a norma ISO 10545-4.

Formatos	Condições da amostra	Distância entre os pontos de apoio e as extremidades da amostra (mm), l
10 cm x 10 cm	inteira	80
10 cm x 20 cm	inteira	180
11,5 cm x 24 cm	inteira	220
15 cm x 15 cm	inteira	130

Tabela 2 – Distância entre apoios, L , segundo os formatos CINCA.

- Colocar o provete sobre os rolos de apoio, de forma que a sua largura, b , fique apoiada nos rolos e a sua face voltada para cima.
- Iniciar o processo de carga.
- Registar o valor da carga de ruptura, F (Kg).
- Medir com o parquímetro a espessura mínima, h , da amostra na zona de ruptura e registar o valor.
- Calcular a resistência à flexão, efectuando os cálculos segundo o ponto 4.3.

Cálculo da Força de Ruptura e da Resistência à Flexão

A força de ruptura, S, expressa em newtons é calculada através da seguinte formula:

$$S = \frac{[FL]}{[b]}$$

A resistência à flexão, δ , expressa em newtons por milímetro quadrado é calculada através da seguinte formula:

$$\delta = \frac{[FL]}{[b]}$$

Onde:

$$F = \text{Carga de ruptura da amostra (N)} = \frac{F(Kg)}{0.10197}$$

L = Distância entre rolos de apoio (mm).

b = largura da amostra (mm)

h = espessura mínima da amostra (mm), medida após o ensaio de ruptura.

1.18 Determinação da % de Absorção de Água.

1. Objectivo

O objectivo desta instrução de trabalho é o de sistematizar todos os procedimentos relativamente à determinação da % de absorção de água nos provetes preparados, segundo a norma EN 10545-3. Este método consiste em impregnar com água à ebulição os poros abertos das amostras.

2. Definições

Absorção de água – O termo porosidade tem o mesmo significado que o termo absorção de água, ou seja é a característica de armazenar água em espaços interiores da amostra, denominados por poros.

3. Referências

Norma ISO 10545-3 – Determinação da absorção de água.

4. Instrução de Trabalho

4.1 Aparelhos e utensílios

- Fogão e panela
- Balança
- Estufa
- Exsicador

Modo Operatório

- Numerar as amostras com um lápis
- pesar as amostras.
- Colocar as amostras na estufa á temperatura de 110°C, +/- 5°C
- Retirar as amostras da estufa.
- Colocar as amostras num exsicador para estas arrefecerem.

- Pesar as amostras (repetir este procedimento até estas atingirem uma massa constante – quando a diferença de massa entre duas pesagens sucessivas for inferior a 0.1% do seu peso, isto num intervalo de 24 horas).
- Colocar a amostra numa panela com água a ferver.
- Deixar ferver durante 2 horas.
- Desligar a fonte de calor.
- Deixar arrefecer a amostra dentro de água durante 4 horas +/- 15 minutos.
- Retirar a amostra e com um pano húmido retirar o excesso de água.
- Pesar a amostra e anotar o valor.
- Calcular a % de porosidade, efectuando ps cálculos segundo o ponto 4.3 e registar o valor.

Cálculo da % de Absorção de Água pelo Método de Ebulição

A % de absorção de água, %P, é calculada pela seguinte fórmula:

$$\% P = \frac{(P_1) - (P_0)}{(P_0)} \times 100$$

Onde,

P_0 = peso da amostra seca (gr).

P_1 = peso da amostra depois do método de ebulição (gr).

1.19 Determinação da Densidade real ou teórica

1. Objectivo

O Objectivo desta instrução de trabalho é o de determinar a densidade aparente do material mergulhado em mercúrio.

2. Definições

Nenhuma aplicável

3. Referências

Nenhuma aplicável

4. Instrução de Trabalho

4.1 Aparelhos e utensílios

- Balança.
- Recipiente com mercúrio

4.2 Modo operativo

- Após a realização do ensaio de resistência mecânica à flexão, tomam-se amostras dos pedaços resultantes dos ensaios.
- Pesam-se e regista-se o peso inicial seco P_{1i} de cada amostra,
- Após o que cada uma das amostras anteriores é mergulhada em mercúrio e determina-se o seu peso imerso P_{2i} .

4.3 Cálculo da Densidade Aparente

A densidade aparente de cada amostra é calculada através da aplicação da seguinte expressão:

$$D_{api} = P_{1i}/V_{api}$$

Em que V_{api} é o volume aparente da amostra cujo peso inicial seco é P_{1i} , a qual, se mergulhada em mercúrio de densidade $d_{Hg} = 13,6$, sofre uma impulsão igual a:

$$(P_{1i} - P_{2i}) = V_{api} \times d_{Hg}$$

e

$$V_{api} = (P_{1i} - P_{2i}) / 13,6$$

O valor da densidade representado, é o valor médio de duas determinações, realizadas sobre amostras diferentes dum mesmo material.

1.20 Determinação da Densidade Real ou Densidade Teórica (Picnómetro de Hélio)

1. Objectivo

O Objectivo desta instrução de trabalho é o de determinar a densidade real ou teórica do material partindo do pressuposto de que não existem poros fechados.

2. Definições

Nenhuma aplicável

3. Referências

Nenhuma aplicável

4. Instrução de Trabalho

4.1 Aparelhos e utensílios

- Almofariz
- Estufa
- Exsicador com gel de sílica
- Multipycnómetro de hélio (Quantumchrome)

4.2 Modo operativo

- as amostras são moídas em almofariz, de modo a que as partículas obtidas tenham um tamanho suficientemente pequeno, para não conterem poros no seu interior fechados.
- As amostras moídas são secas a 110°C a peso constante, e depois são arrefecidas em exsicador com gel de sílica, onde permanecem até se realizar o ensaio no picnómetro de hélio de volume constante, para determinar a densidade real
- Este ensaio foi realizado no DECV, onde existe um Multipycnómetro de hélio, da marca Quantumchrome. Trata-se dum picnómetro de volume constante.

Existem dois compartimentos de volume calibrado: o de referência (V_r) e o da célula (V_c). A amostra (pó) de massa conhecida m_s , é colocada na célula.

- Depois de colocar a amostra do pó na caluda da amostra, esta é fechada e abre-se a válvula do gás (hélio), que corre durante cerca de 15 minutos, para limpeza do circuito, após o que se fecha a válvula de escape.
- A pressão do hélio no compartimento de referência sobe, devendo atingir 15-17 psi de pressão, Regista-se a pressão P_1 , lida pelo transdutor de pressão.
- Em seguida, abre-se a válvula que põe em comunicação o compartimento da célula e o compartimento de referência e regista-se a pressão final $P_2 < P_1$.

4.3 Cálculo da Densidade Real ou teórica:

- O volume real da amostra V_a é dado pela seguinte expressão:

$$V_a = V_c - V_r \left(\frac{P_1 - P_2}{P_2} \right)$$

A expressão anterior admite o comportamento de gás perfeito para o hélio à pressão de 15-17 psi e resulta da aplicação da equação dos gases perfeitos, considerando a igualdade seguinte:

$$P_1 V_r = P_2 (V_r + V_c - V_a)$$

A densidade real obtém-se dividindo a massa m_a pelo volume da amostra V_a .

O valor de densidade real corresponde à média de três determinações, realizadas sobre a mesma amostra.

1.21 Análise Clorímetrica

1. Objectivo

O Objectivo desta instrução de trabalho é o de sistematizar todos os procedimentos relativamente á análise de cor dos provetes preparados.

2. Definições

Nenhuma aplicável

3. Referências

Manual de instruções do Equipamento – Clorímetro Minolta CR300 Series

4. Instrução de Trabalho

4.1 Aparelhos e utensílios

- Clorímetro MINOLTA CR300 SERIES

4.2 Modo Operatório

- Clicar no Botão POWER ON/OFF, para ligar o equipamento na posição ON.
- Calibrar o equipamento segundo o procedimento apresentado no ponto 4.3.
- Seleccionar na tecla “Color Space Select” o espaço pretendido de leitura (L/a/b).
- Colocar o canhão de leitura sobre a peça padrão (Pasta 0).
- Clicar na tecla “Target Color Set”.
- Clicar no Botão de leitura do canhão ou clicar na tecla “Measure”.
- Clicar na tecla ABS/DIFF.
- Verificar se no mostrador o desvio apresentado para cada uma das coordenadas L/a/b se encontra a zero.

- Se os valores apresentados no mostrador não se encontrarem a zero é necessário voltar a clicar na tecla “Target color set” e efectuar nova leitura sobre a peça padrão até os valores apresentarem-se todos a zero.
- Colocar o canhão de leitura sobre a peça a medir e clicar na tecla de leitura.
- Aguardar até aparecer no mostrador os valores da leitura.
- Ex.

$E = 0,57$ [Desvio em relação à peça padrão, desvios aceitáveis para $E < 1$]

$L = +0,56$ [+ **L** (+ claro) / - **L** (– claro)]

$a = + 0,07$ [+ **a** (rosa) / - **a** (verde)]

$b = -0,13$ [+ **b** (amarelo) / - **b** (azul)]

- Registar os valores.
- Desligar o equipamento na tecla POWER ON/OFF, na posição OFF.

Calibração do Equipamento – Clorímetro MINOLTA CR300 SERIES

- Ligar o equipamento no botão POWER ON/OFF na posição ON.
- Posicionar o canhão de leitura sobre a peça standard de calibração do aparelho – MINOLTA Calibration Plate (nº. série 20033058)
- Valores de calibração
 - $Y = 92,7$
 - $X = 0,3163$
 - $Y = 0,3323$
- Clicar na tecla “Calibrate”
- Clicar no botão de leitura ou na tecla “Measure”.
- Clicar na tecla “ Color Space Select” até aparecer o padrão de cor pretendido e indicado no ponto ($Y=92,7$, $X=0,3163$, $Y=0,3323$).
- Conferir se os valores apresentados no mostrador coincidem com os valores de referência.
- Clicar novamente no botão de leitura.
- Calibração concluída, retomar o procedimento 4.2 no ponto 3.

Anexo 2

Análises Químicas ACMELAB



WHOLE ROCK ICP ANALYSIS

CINCA, SA File # A800282

Companhia Industrial de C. Fiaes VFR P4509-908Portugal Submitted by: Sonia Judite Pina Bast



SAMPLE#	SiO2	Al2O3	Fe2O3	MgO	CaO	Na2O	K2O	TiO2	P2O5	MnO	Cr2O3	Ba	Ni	Sr	Zr	Y	Nb	Sc	LOI	TOT/C	TOT/S	SUM
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	%	%	%
2	97.62	.68	.57	.04	.14	.06	.12	.10	.03	.01	<.001	66	6	7	251	7	<5	1	.5	.03	.01	99.91
3	79.46	6.71	3.00	.80	2.42	.16	.69	.19	.05	.01	.005	399	13	32	329	13	<5	5	6.3	1.60	.09	99.89
4	61.31	11.18	1.55	2.51	9.04	.18	1.26	.37	.05	.01	.005	507	12	60	853	19	<5	6	12.3	2.63	.03	99.96
5	4.08	.83	.50	11.49	38.85	.04	.07	.03	.02	.01	<.001	33	<5	55	24	<5	<5	1	44.1	12.78	.03	100.03
6	66.00	18.64	2.91	.55	.60	.12	2.23	.85	.05	.01	.010	334	23	51	227	28	17	13	8.0	.23	.01	100.06
7	55.05	23.15	2.48	.53	.34	.11	1.83	.65	.09	.01	.009	295	36	71	135	38	13	11	15.7	.72	.46	100.02
8	62.60	21.69	2.74	.44	.09	.12	2.15	.86	.06	.01	.012	354	23	58	213	31	14	15	9.2	.14	.03	100.05
9	50.35	27.58	2.56	.84	.12	.18	2.06	.78	.05	.01	.012	511	34	69	121	32	18	16	15.4	1.58	.07	100.04
RE 9	49.88	27.34	2.52	.84	.12	.18	2.11	.78	.05	.01	.013	499	37	69	122	32	17	16	16.1	1.62	.07	100.05
10	59.53	24.66	2.87	.27	.06	.07	1.25	.76	.07	.01	.010	222	26	62	201	31	15	13	10.4	.14	.03	100.03
11	56.94	26.91	1.76	.42	.08	.08	2.75	.24	.10	.01	.004	275	12	82	114	16	8	7	10.7	.33	.02	100.06
12	49.22	32.90	1.56	.17	.02	.07	1.27	.57	.13	.01	.007	258	20	129	217	21	13	9	13.9	.23	.01	99.91
13	56.40	14.93	1.44	2.56	8.85	.30	1.31	.41	.06	.01	.006	864	20	70	994	20	5	7	13.4	2.17	.02	99.93
14	56.11	15.15	1.42	2.40	9.20	.29	1.29	.41	.06	.01	.007	667	20	69	812	20	9	7	13.4	2.49	.04	99.95
STANDARD SO-18/CSC	57.93	14.05	7.71	3.45	6.49	3.64	2.14	.70	.87	.42	.588	488	45	410	284	32	18	25	1.9	3.19	4.25	100.05

GROUP 4A - 0.200 GM SAMPLE BY LIB02/LI28407 FUSION, ANALYSIS BY ICP-ES. (LIB02/LI28407 FUSION MAY NOT BE SUITABLE FOR MASSIVE SULFIDE OR HIGH BARITE SAMPLES.) LOI BY LOSS ON IGNITION. TOTAL C & S BY LECO. (NOT INCLUDED IN THE SUM)

- SAMPLE TYPE: ROCK CHIP P150 Samples beginning 'RE' are Reruns and 'RRE' are Reject Reruns.

Data FA DATE RECEIVED: JAN 28 2008 DATE REPORT MAILED: MAR 20 2008



All results are considered the confidential property of the client. Acme assumes the liabilities for actual cost of the analysis only.

ACME ANALYTICAL LABORATORIES LTD. (ISO 9001 Accredited Co.)		852 E. HASTINGS ST. VANCOUVER BC V6A 1R6		PHONE (604) 253-3158 FAX (604) 253-1716																		
AA		WHOLE ROCK ICP ANALYSIS																				
Companhia Industrial de C. Fiaes VFR P4509-908Portugal		CINCA, SA File # A800283																				
		Submitted by: Sonia Judite Pina Bast																				
SAMPLE#	SiO2	Al2O3	Fe2O3	MgO	CaO	Na2O	K2O	TiO2	P2O5	MnO	Cr2O3	Ba	Ni	Sr	Zr	Y	Nb	Sc	LOI	TOT/C	TOT/S	SUM
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	%	%	%
15	68.12	20.58	1.96	1.36	1.06	1.56	3.13	.40	.24	.03	.010	1080	18	149	4516	29	10	7	.6	.05	.02	99.80
16	64.28	15.91	1.72	3.24	10.00	.46	1.61	.42	.07	.01	.009	1626	11	112	3168	27	<5	7	1.2	.08	.02	99.57
17	65.26	16.19	1.80	2.79	10.67	.37	1.55	.46	.07	.01	.008	818	15	76	1026	22	12	8	.5	.03	.01	99.92
18	64.66	16.03	1.74	2.78	10.95	.42	1.60	.45	.07	.01	.008	1533	15	97	2388	25	8	8	.5	.04	.01	99.74
19	56.69	11.97	.33	1.75	8.98	1.96	3.26	.12	.10	.01	.036	13265	39	513	31721	81	<5	5	4.2	.15	.02	95.31
STANDARD SO-18/CSC	58.01	14.10	7.63	3.47	6.31	3.72	2.17	.71	.86	.40	.563	509	41	406	291	32	22	25	1.9	3.06	4.22	100.00

GROUP 4A - 0.200 GM SAMPLE BY LIBO2/LI2B4O7 FUSION, ANALYSIS BY ICP-ES. (LIBO2/LI2B4O7 FUSION MAY NOT BE SUITABLE FOR MASSIVE SULFIDE OR HIGH BARITE SAMPLES.) LOI BY LOSS ON IGNITION. TOTAL C & S BY LECO. (NOT INCLUDED IN THE SUM)

- SAMPLE TYPE: ROCK CHIP P150

Data FA DATE RECEIVED: JAN 28 2008 DATE REPORT MAILED: MAR 05 2009

AA CERTIFIED ASSAYER
Raymond Chan
BRITISH COLUMBIA

All results are considered the confidential property of the client. Acme assumes the liabilities for actual cost of the analysis only.

ACME ANALYTICAL LABORATORIES LTD. 852 E. HASTINGS ST. VANCOUVER BC V6A 1R6 PHONE (604) 253-3158 FAX (604) 253-1716
(ISO 9001 Accredited Co.)



ASSAY CERTIFICATE

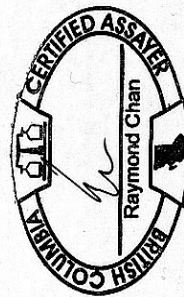


CINCA, SA File # A800283
Companhia Industrial de C, Fiaes VFR P4509-908Portugal Submitted by: Sonia Judite Pina Bast

SAMPLE#	B %	Zn %
15	.03	.16
16	.11	.32
17	.03	.09
18	.09	.22
19	1.29	2.96
STANDARD R-3	<.01	4.01

GROUP 7PF - 0.25 GM SAMPLE, FUSION DIGESTION (Na2O2) TO 100 ML, ANALYZED BY ICP-ES.
- SAMPLE TYPE: ROCK CHIP P150

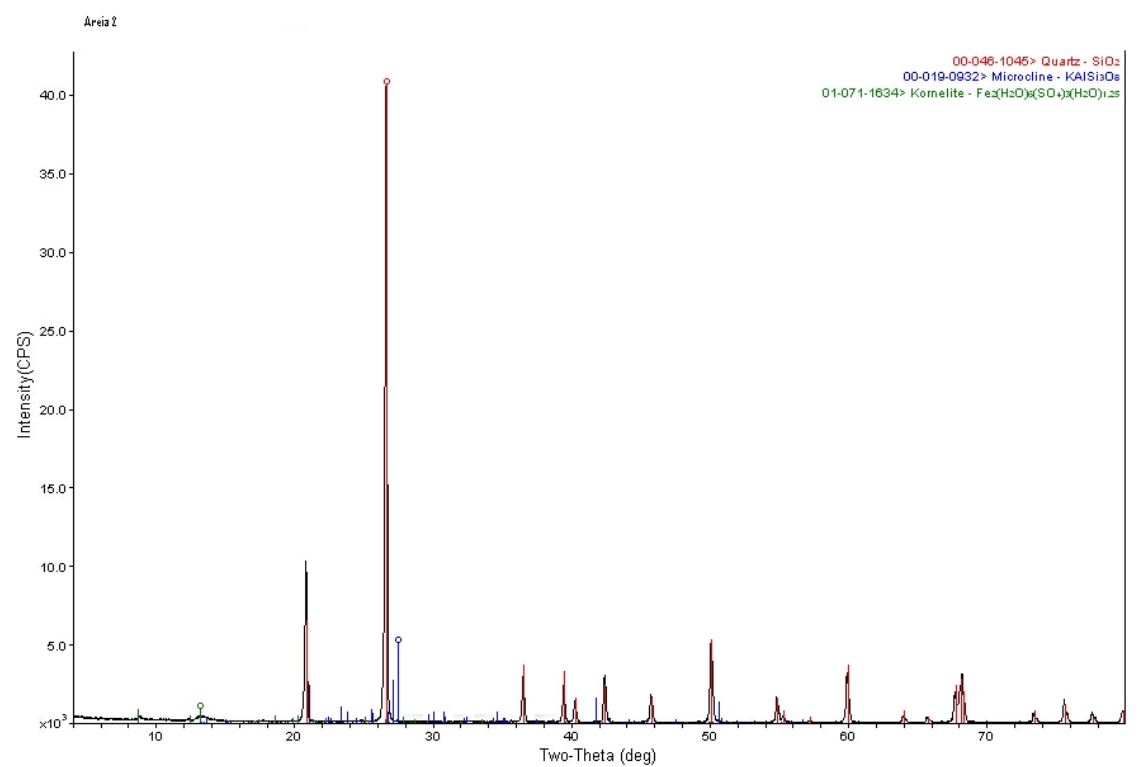
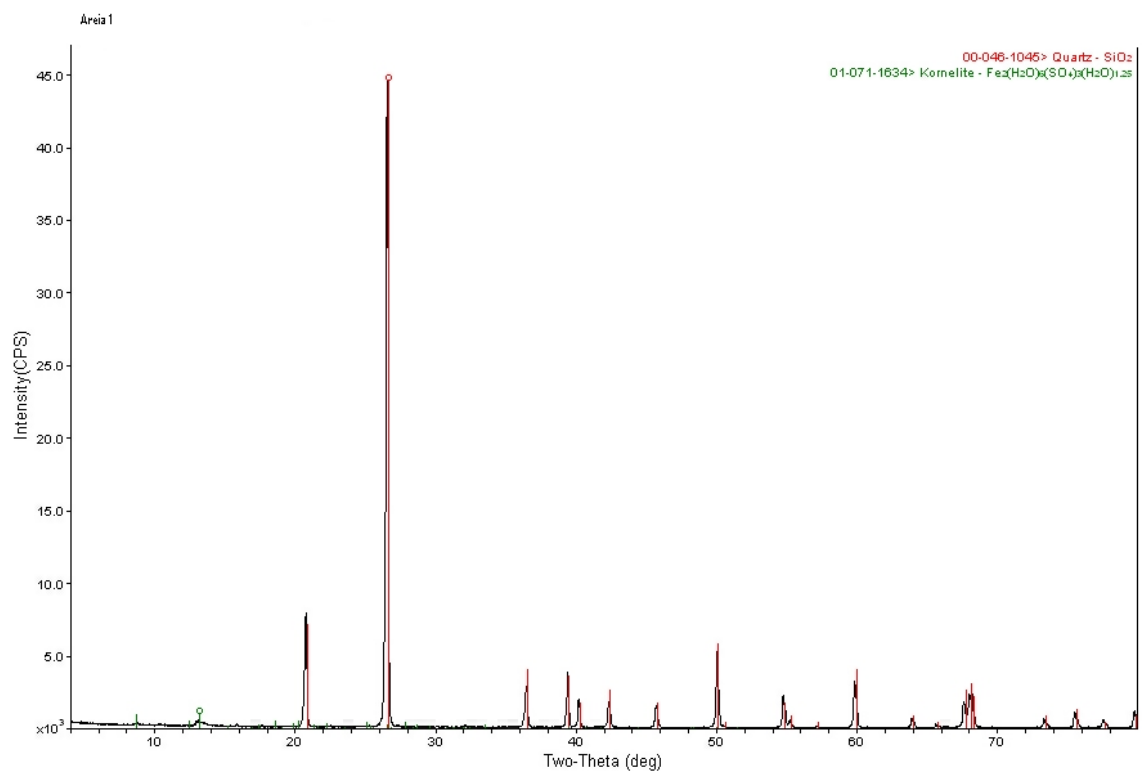
Data FA DATE RECEIVED: JAN 28 2008 DATE REPORT MAILED: MAR 05 2008

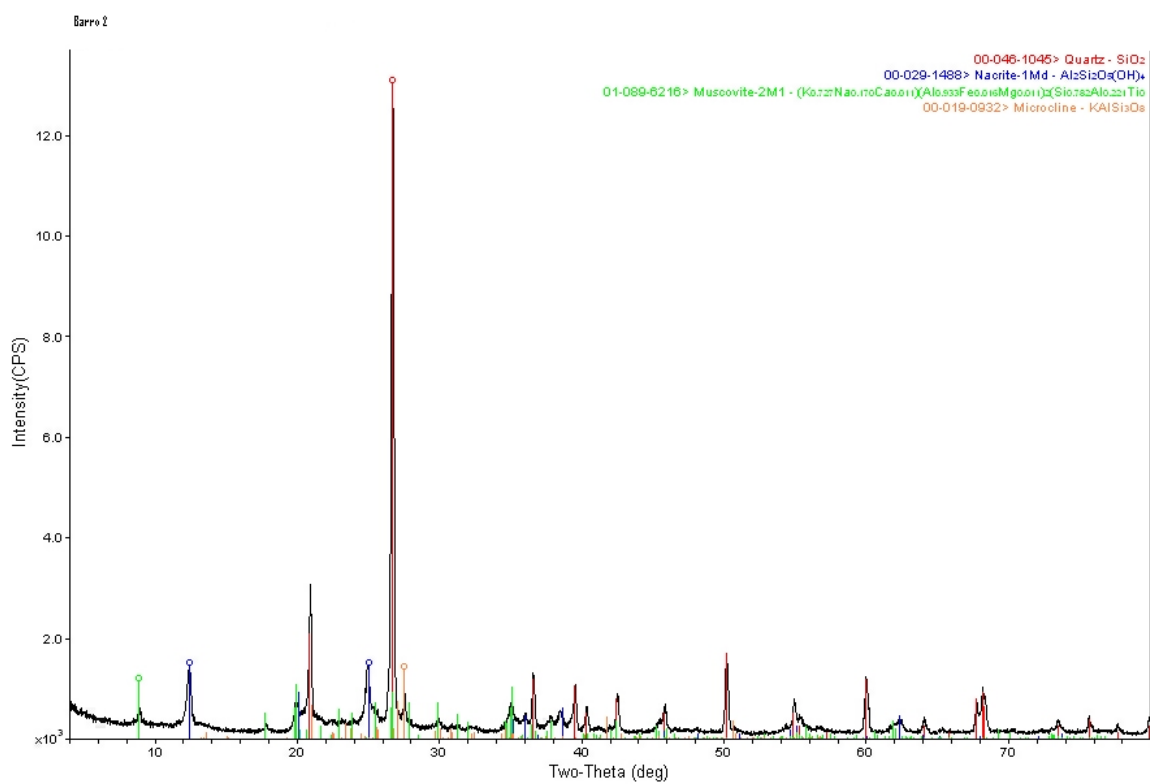
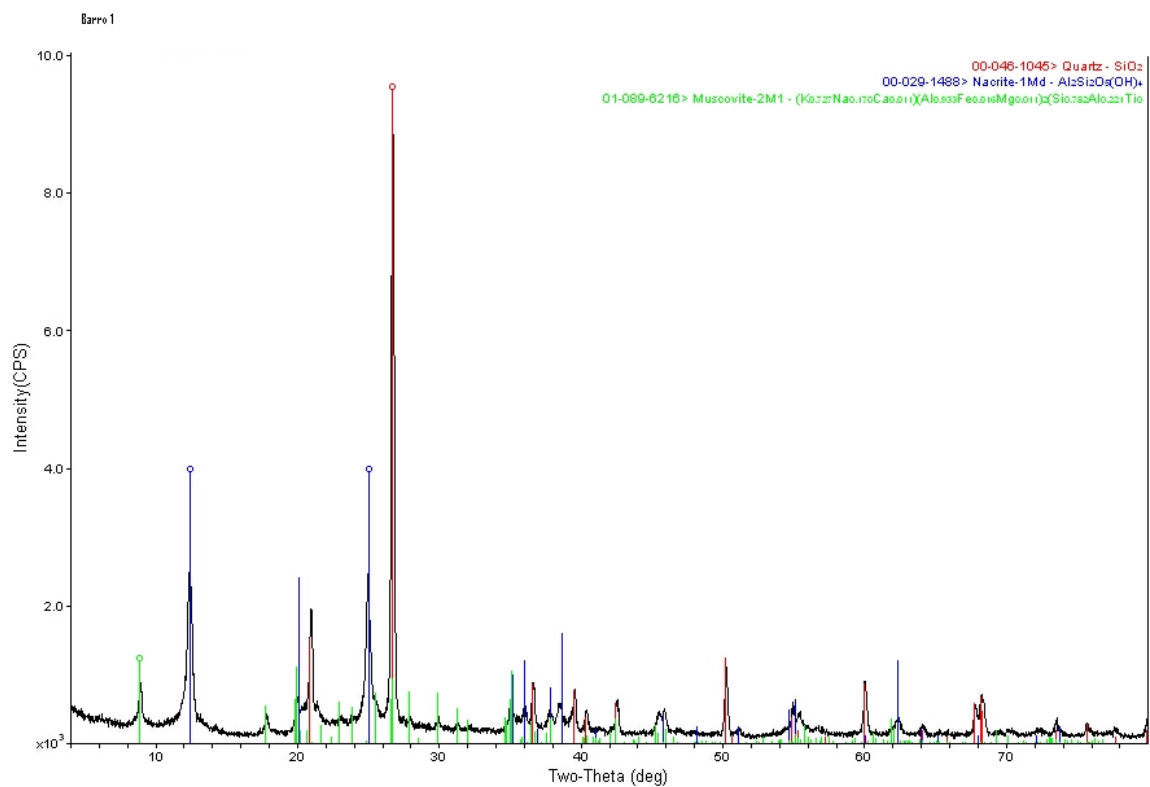


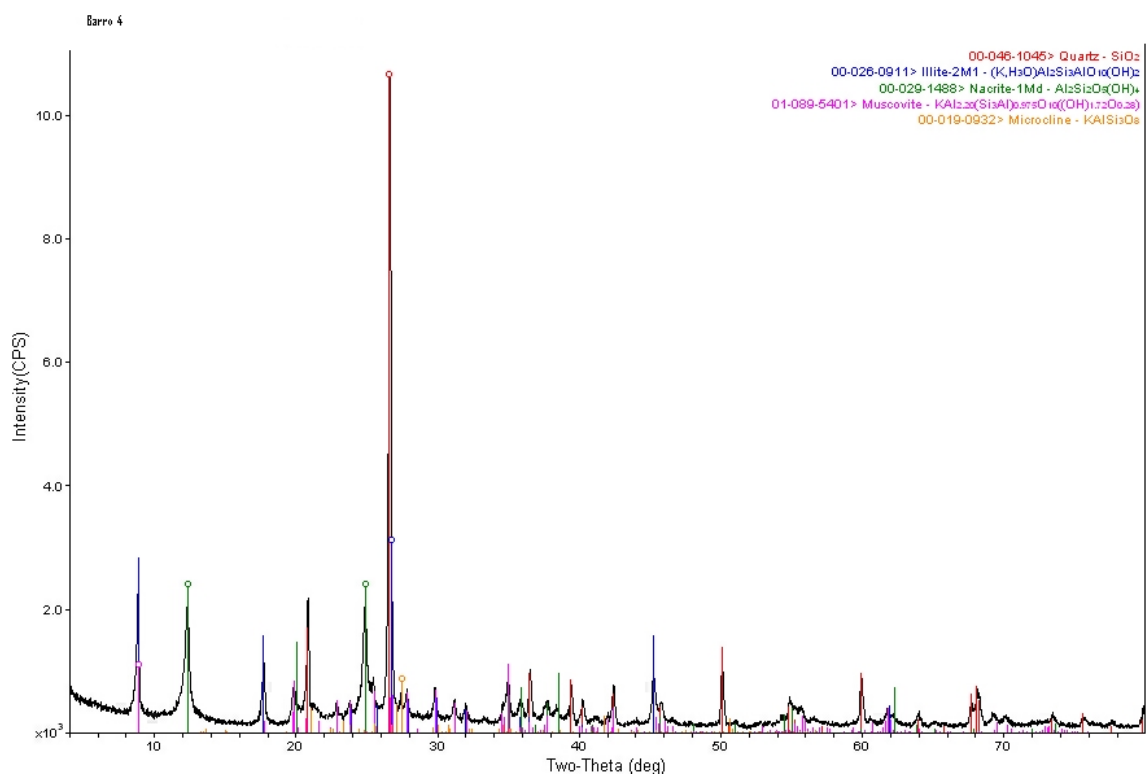
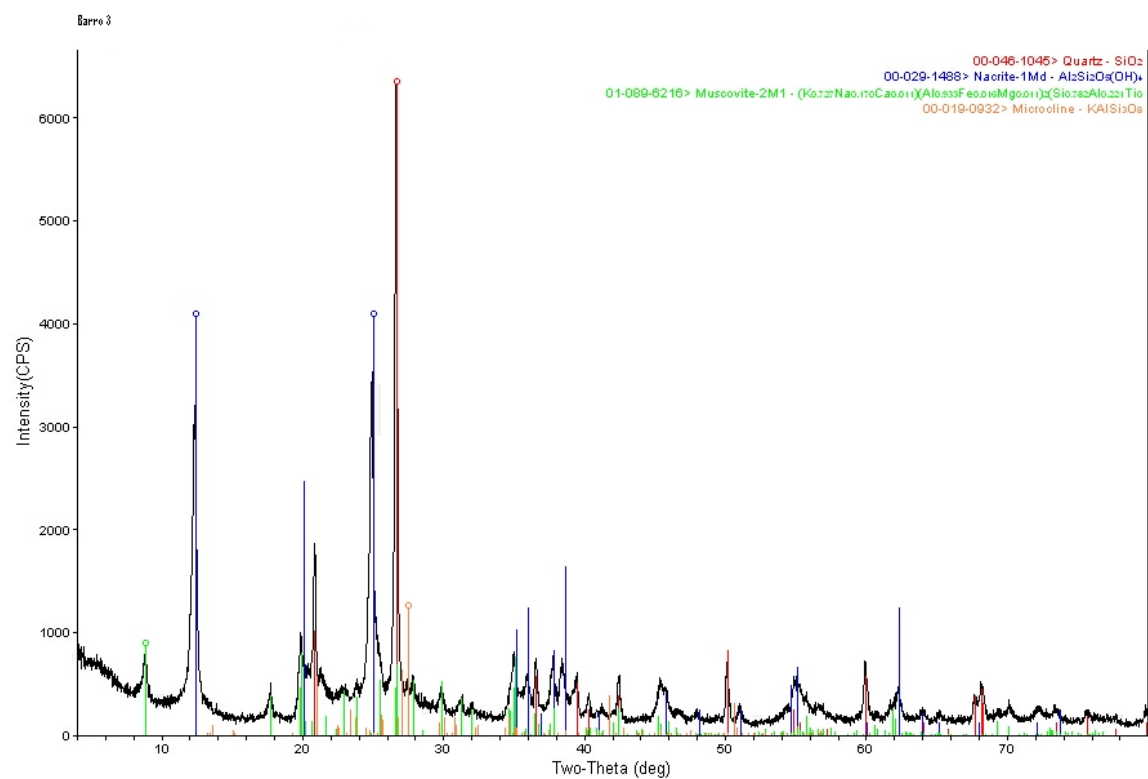
All results are considered the confidential property of the client. Acme assumes the liabilities for actual cost of the analysis only.

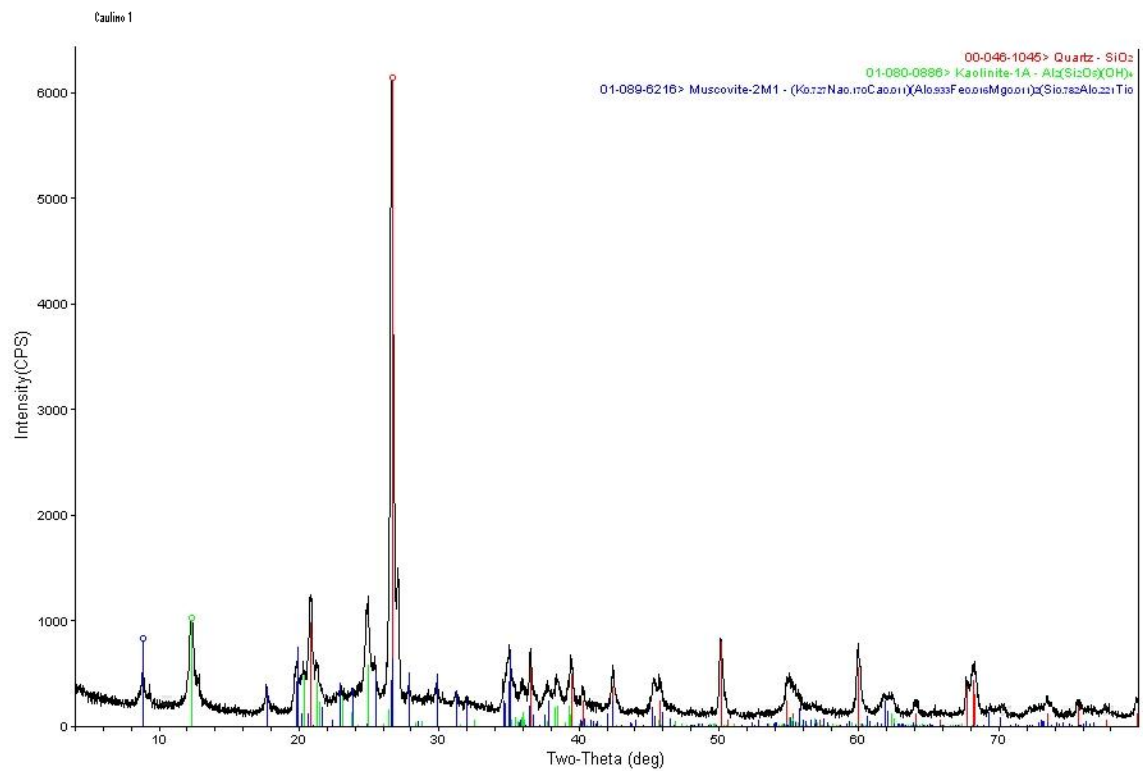
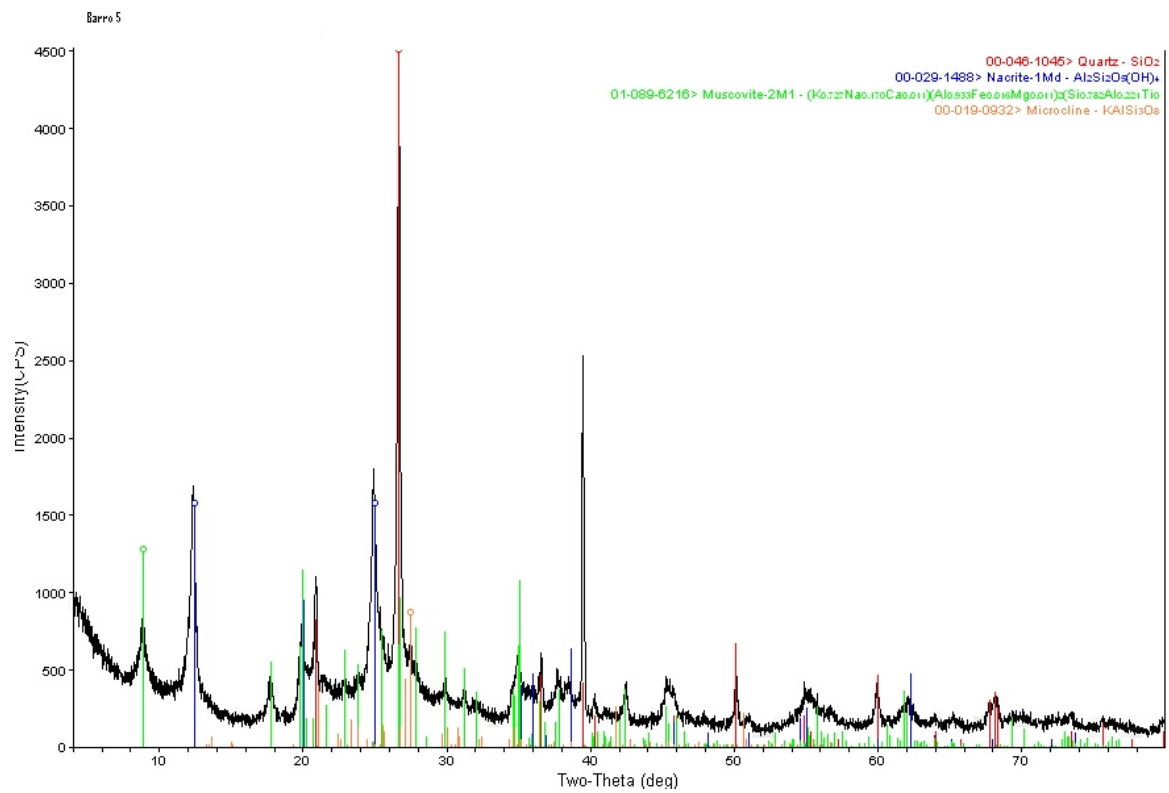
Anexo 3

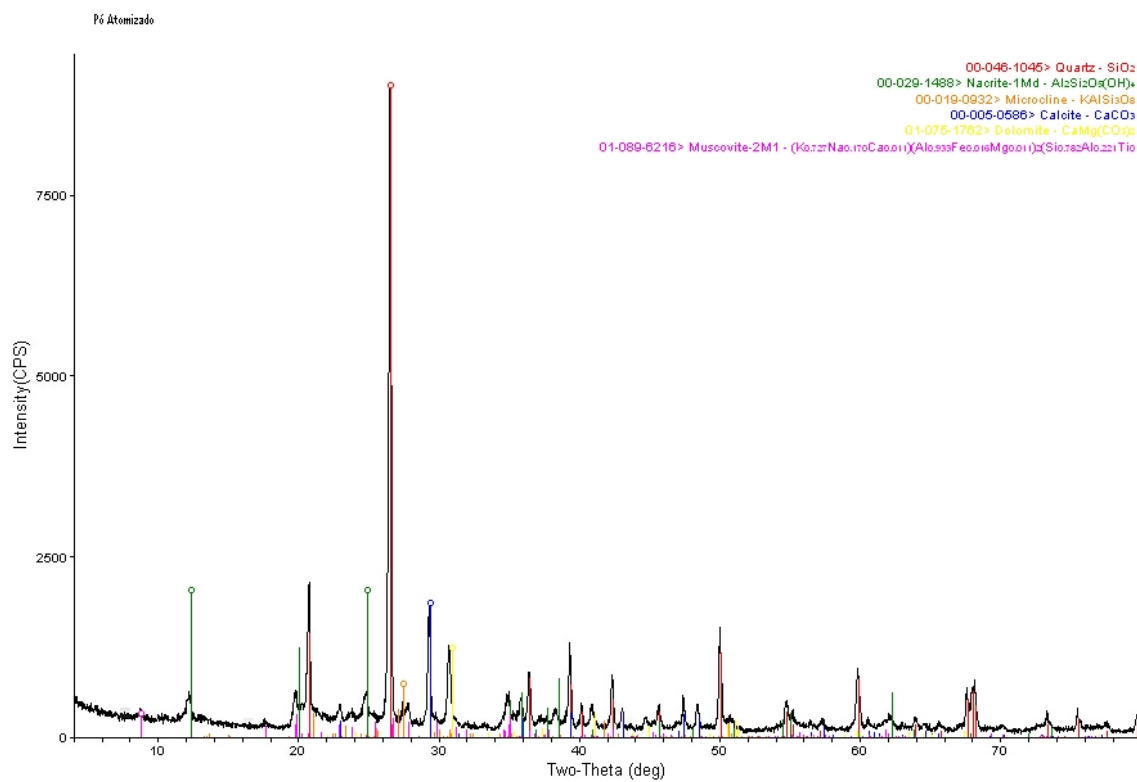
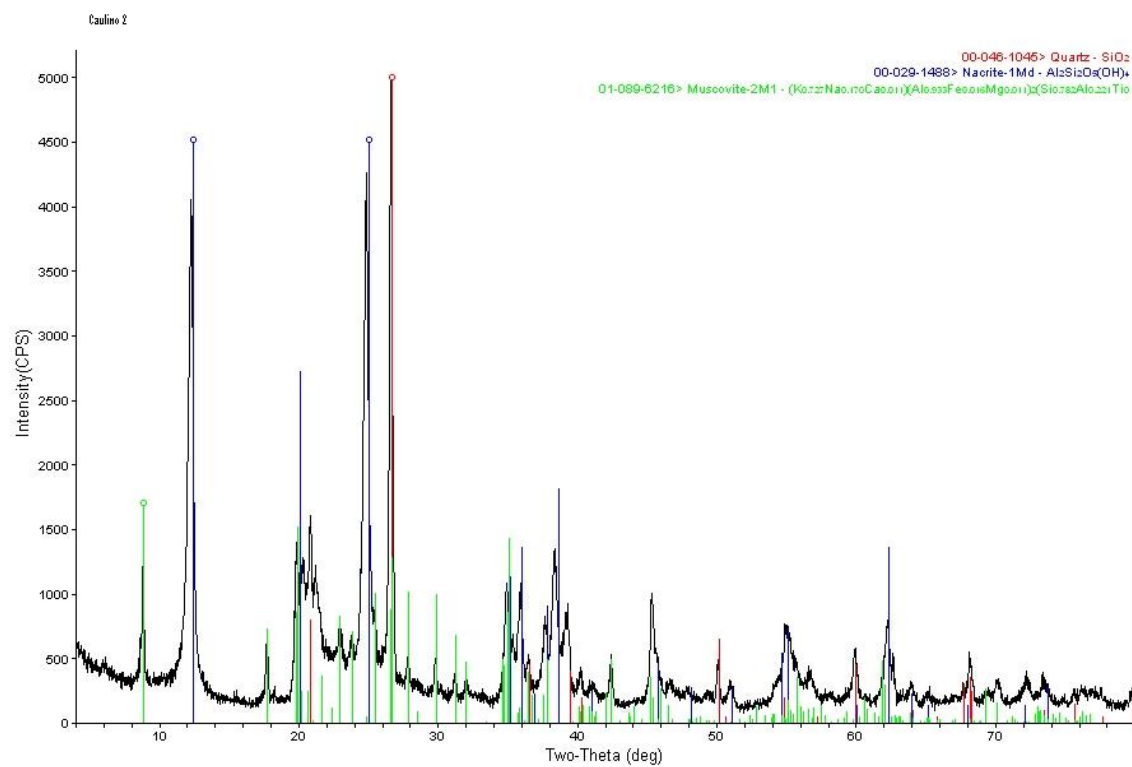
Análises de Raio X

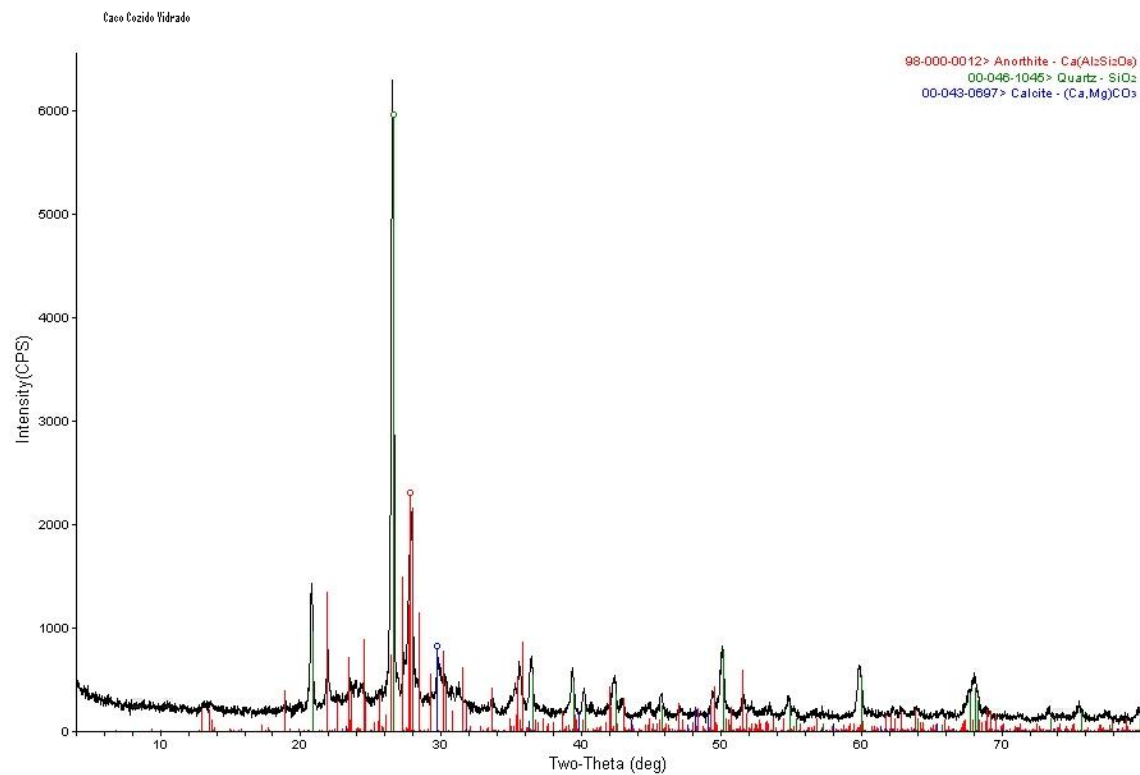
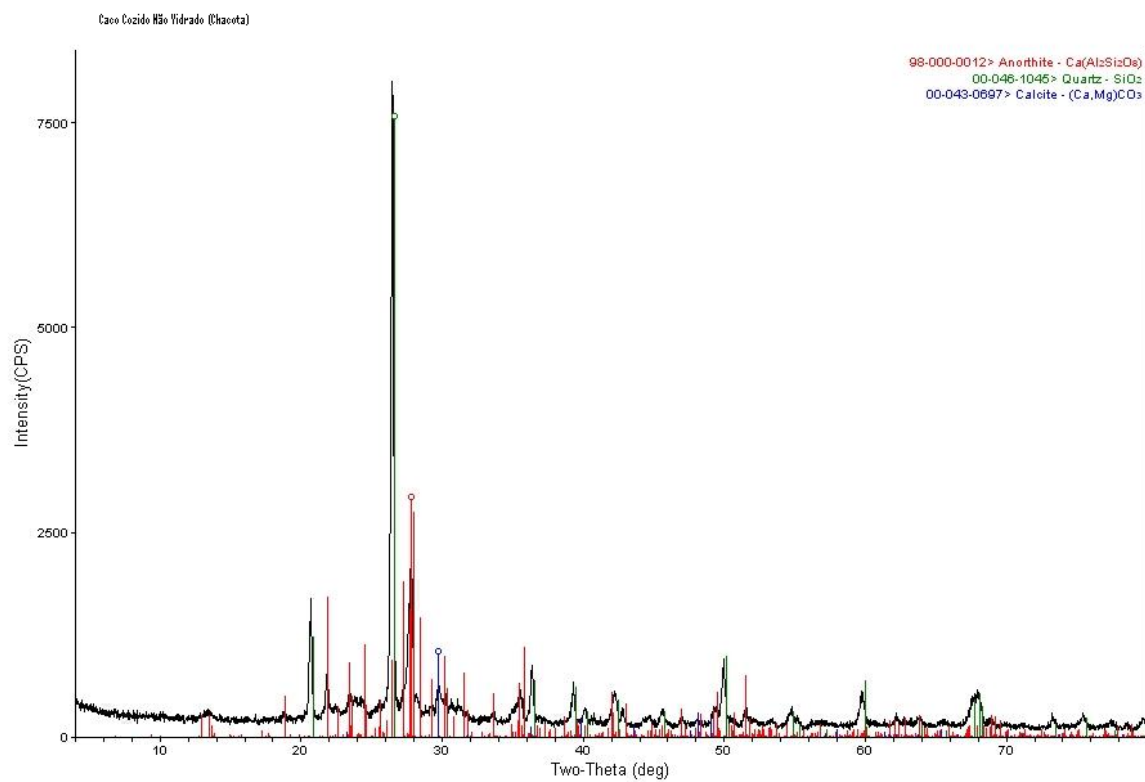


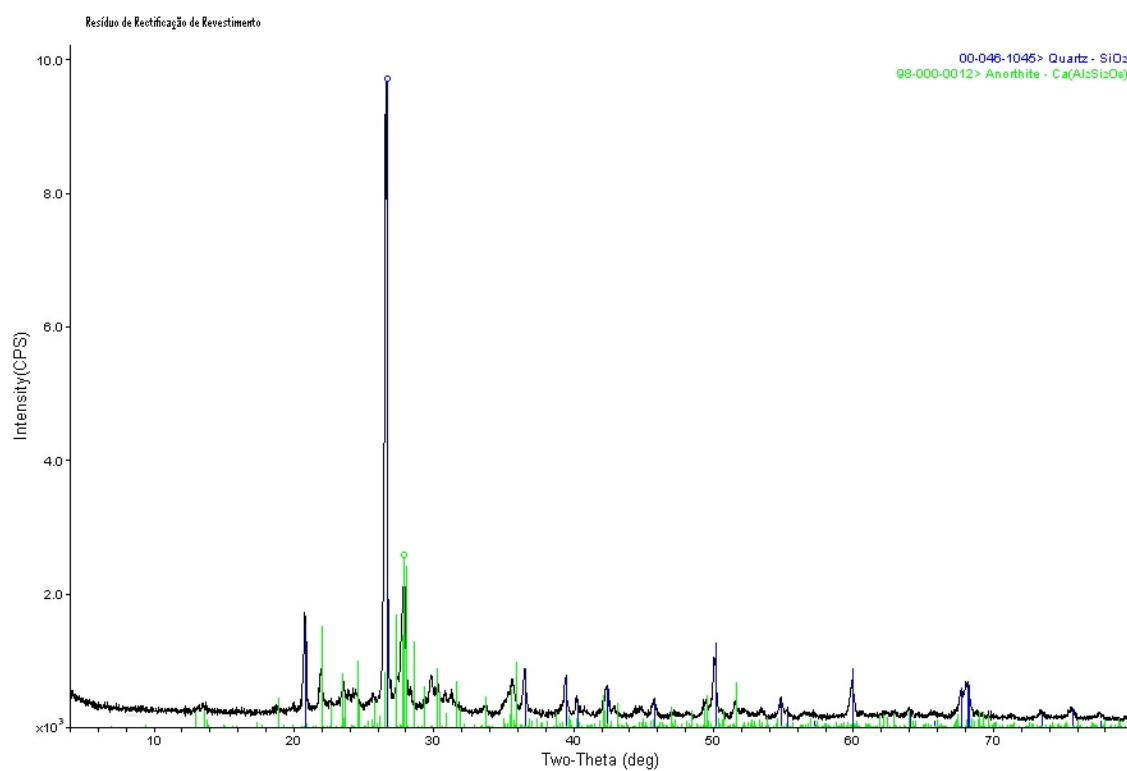
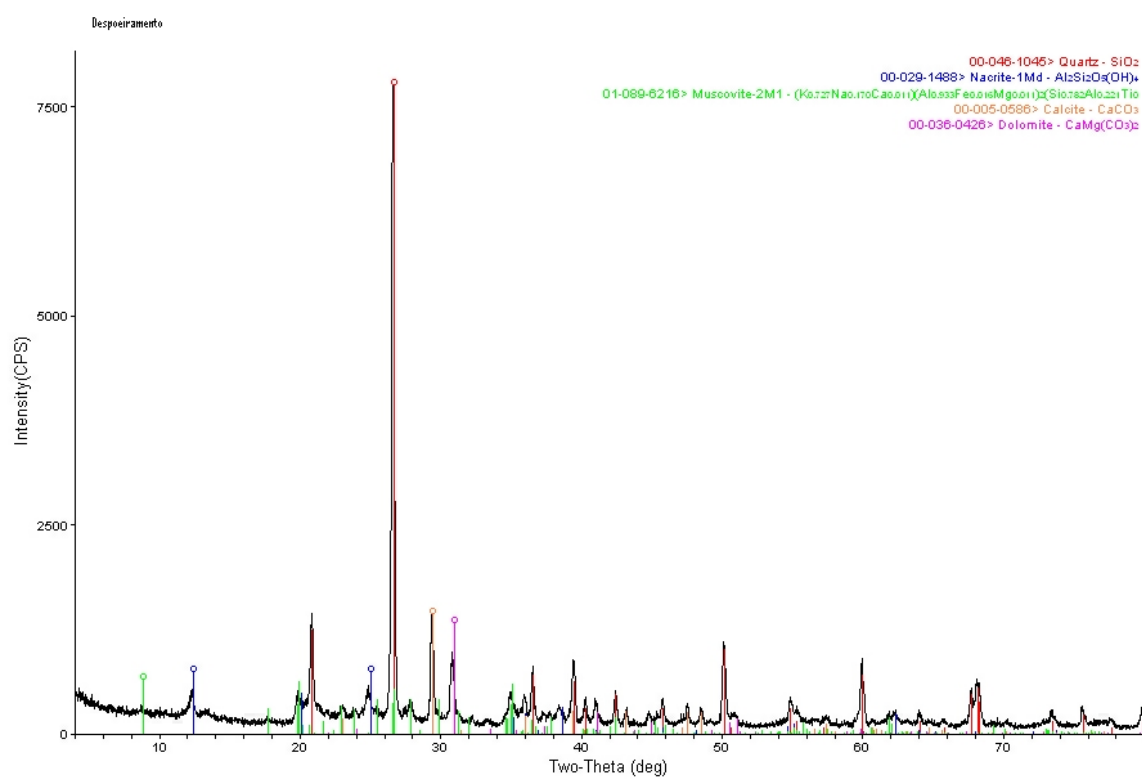


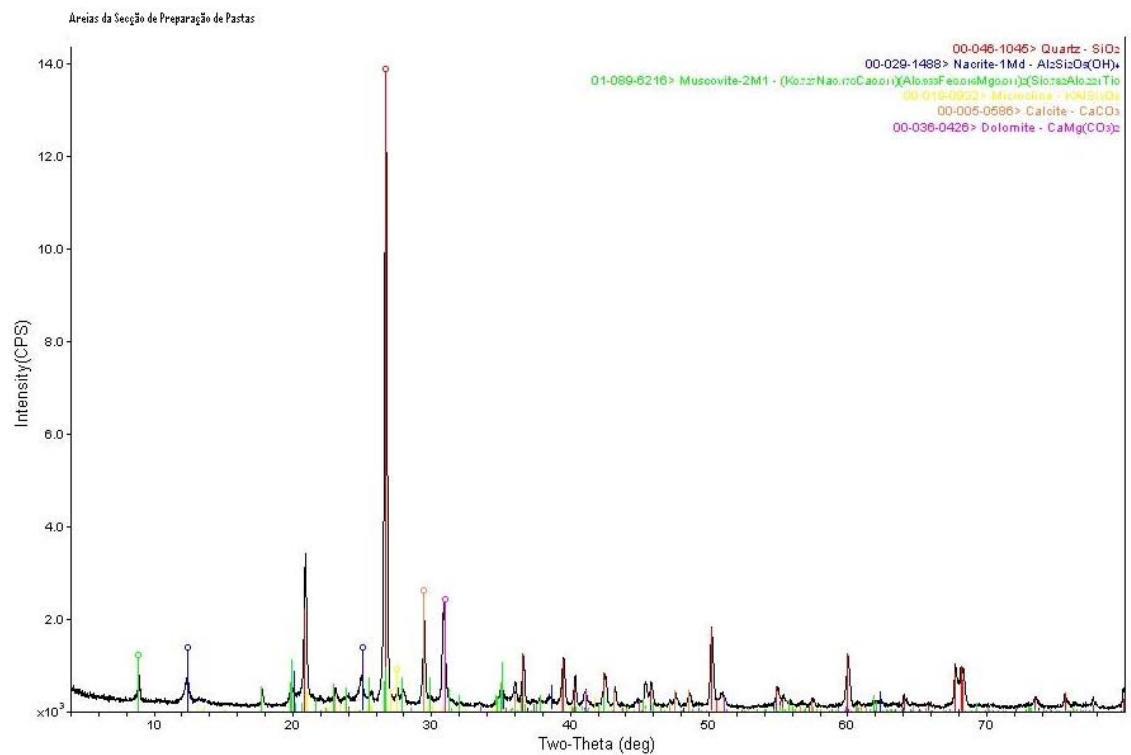
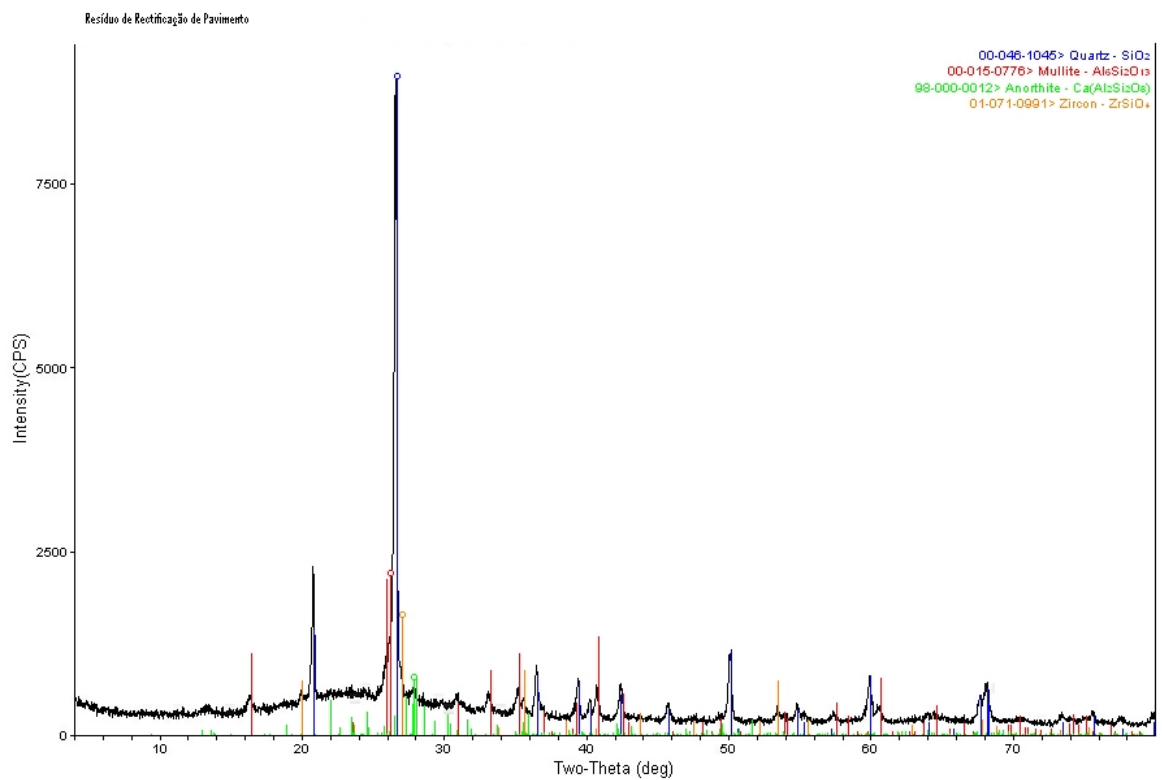


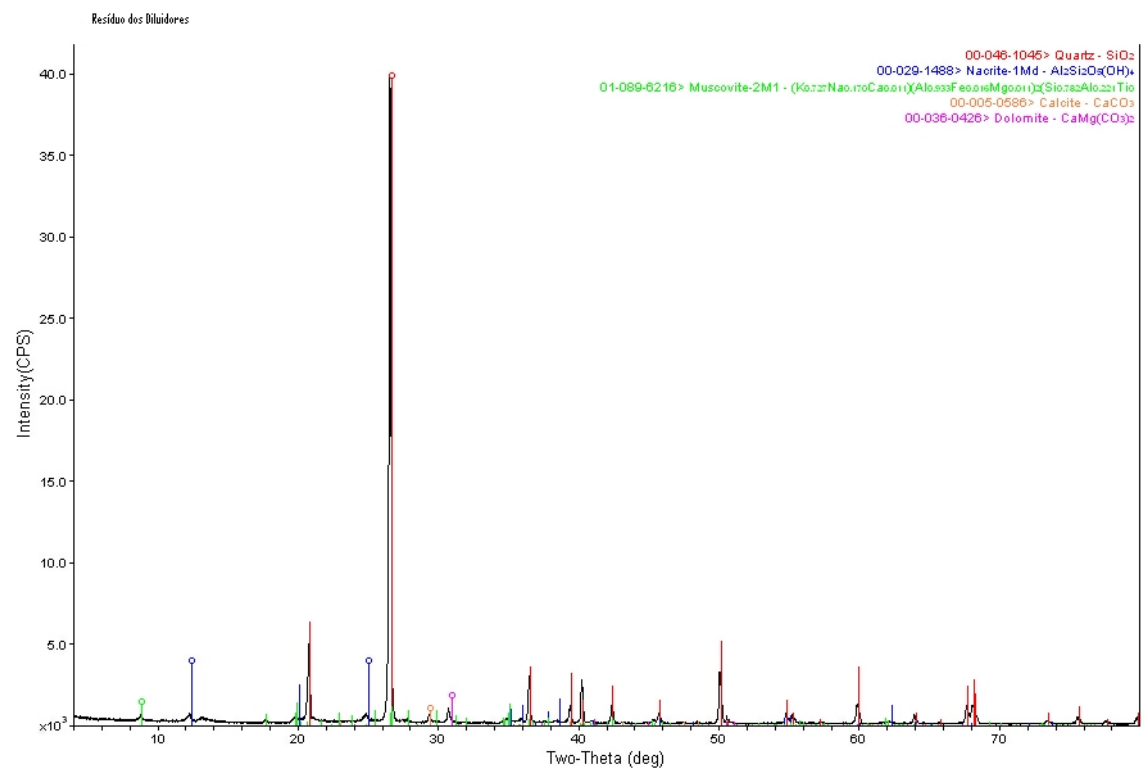
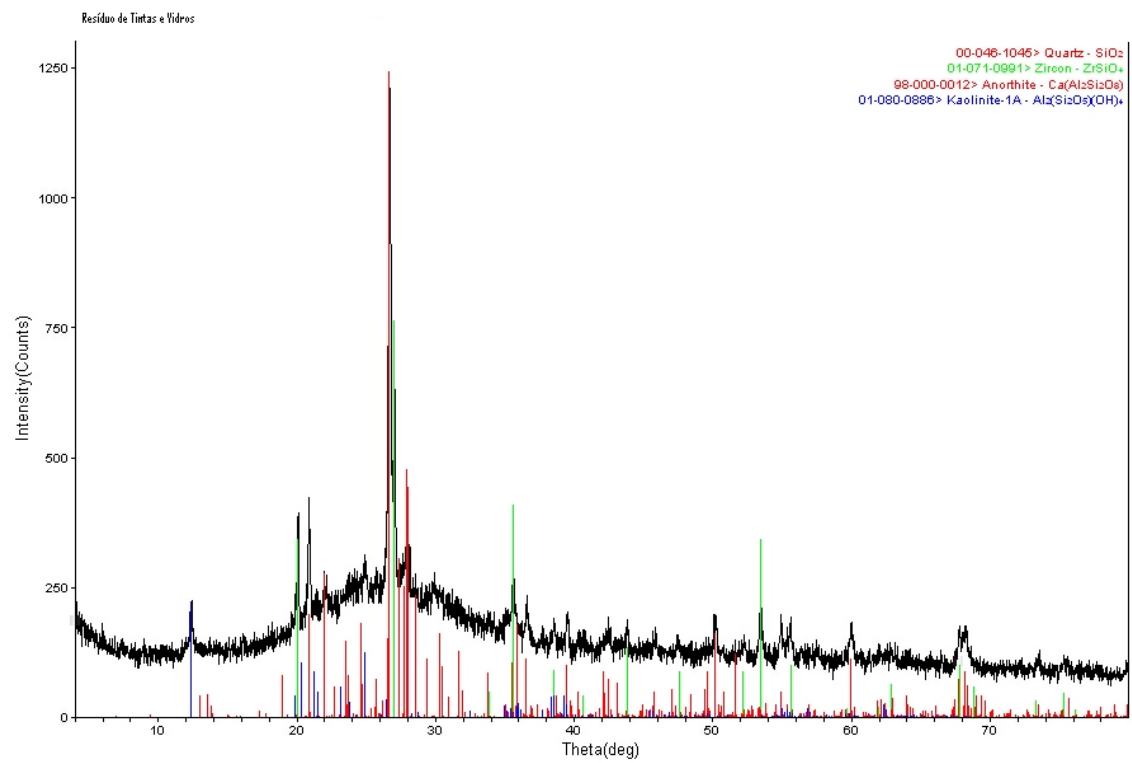






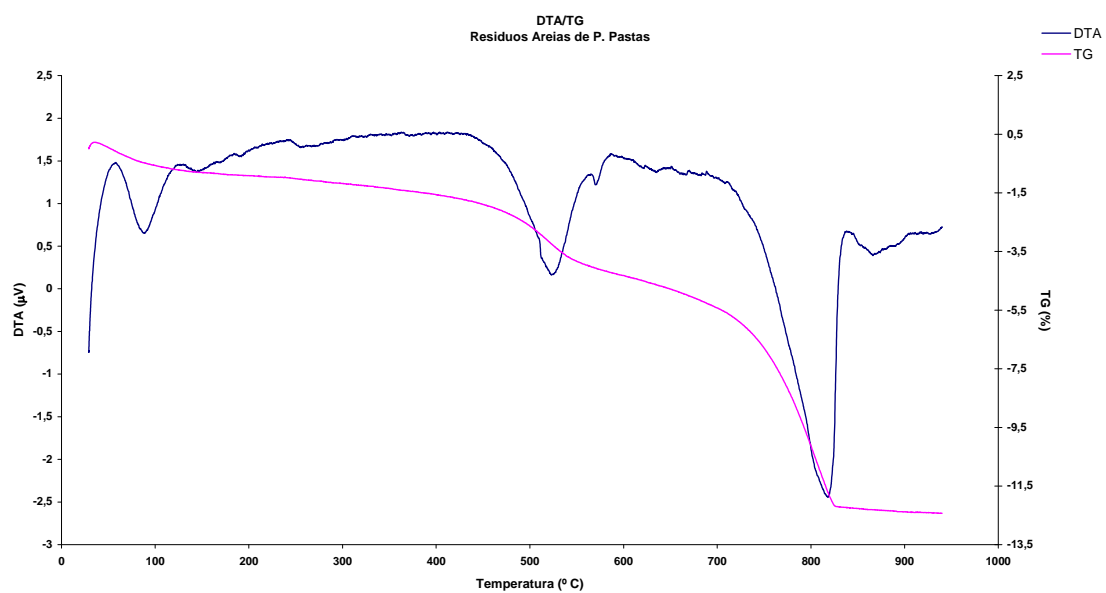
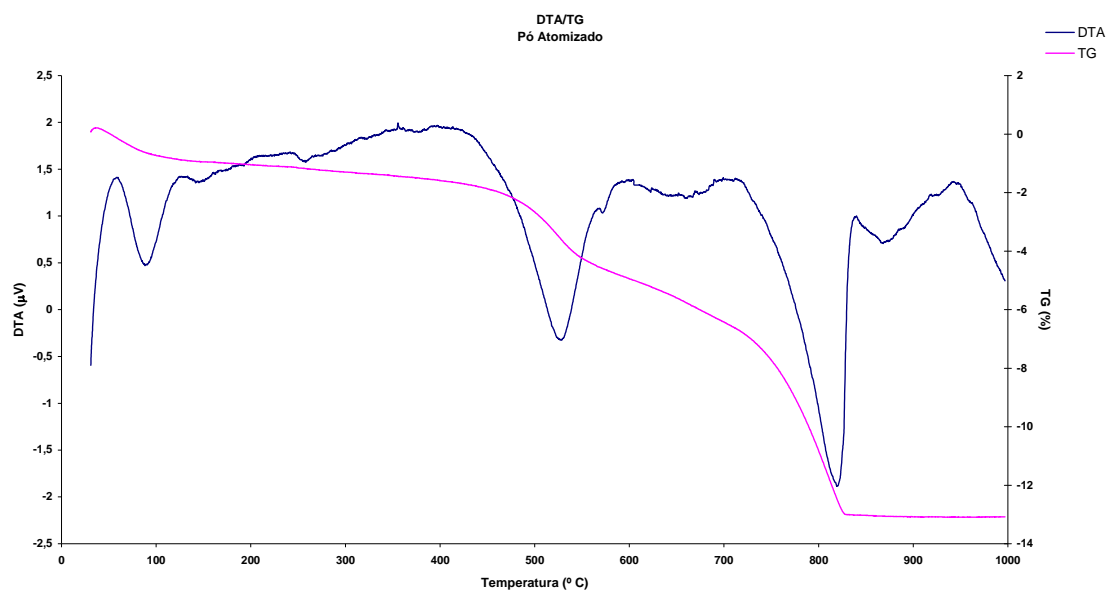


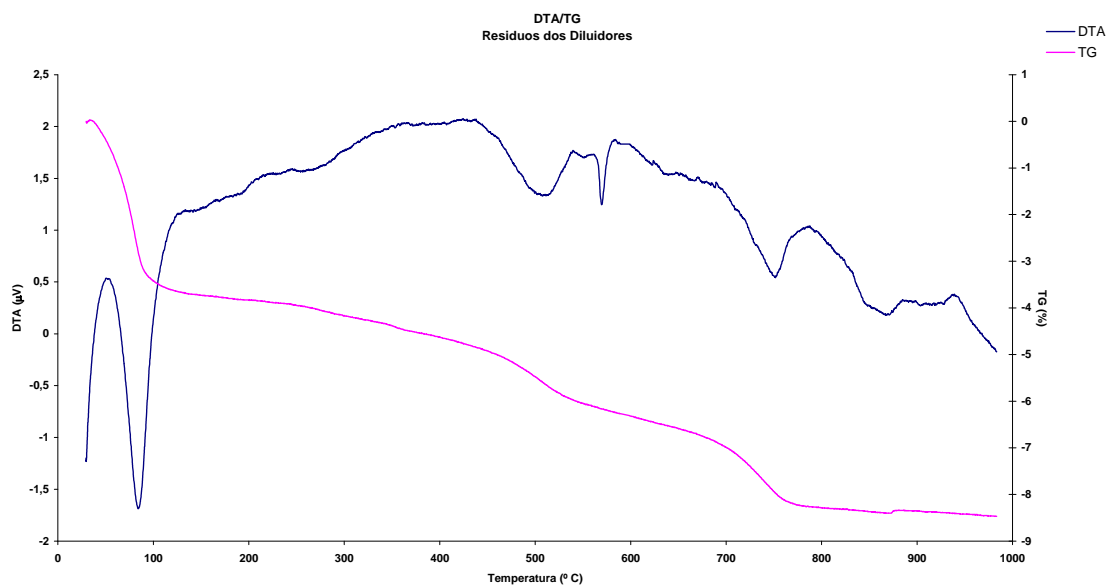
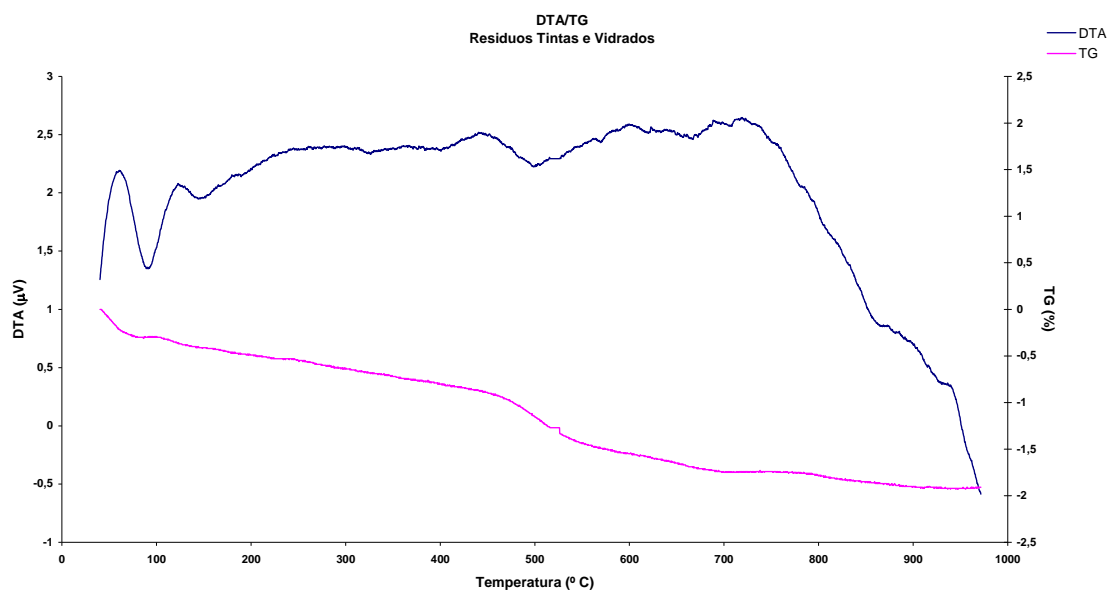




Anexo 4

Análise Térmica Gravimétrica (ATG) e Análise Térmica Diferencial (ATD)





Anexo 5

Resultados Experimentais de Expansão de Prensagem, Contração Verde-Cozido e Expansão Final

Quantidade de resíduo,%	L matriz mm	L verde mm	L cozido mm	Exp.Prensagem %	Contração v-c %	Expansão final %
Pasta 0						
0	99,13	101,4	100,26	2,29	1,12	1,14
Série 1 - Resíduo de Diluidores						
2,5	99,13	101,2	100,63	2,09	0,56	1,51
5,0	99,13	101,35	100,76	2,24	0,58	1,64
7,5	99,13	101,2	100,27	2,09	0,92	1,15
10,0	99,13	101,35	100,19	2,24	1,14	1,07
12,5	99,13	101,1	100,73	1,99	0,37	1,61
15,0	99,13	101,1	100,14	1,99	0,95	1,02
Série 2 - Resíduo de Tintas e Vidrados						
2,5	99,13	101,46	100,24	2,35	1,20	1,12
5,0	99,13	101,3	100,28	2,19	1,01	1,16
7,5	99,13	101,4	100,13	2,29	1,25	1,01
10,0	99,13	101,1	99,93	1,99	1,16	0,81
12,5	99,13	101,4	99,68	2,29	1,70	0,55
15,0	99,13	101,35	99,77	2,24	1,56	0,65
Série 3 - Caco Vidrado Cozido						
2,5	99,13	101,35	100,58	2,24	0,76	1,46
5,0	99,13	101,38	100,58	2,27	0,79	1,46
7,5	99,13	101,41	100,63	2,30	0,77	1,51
10,0	99,13	101,25	100,67	2,14	0,57	1,55
12,5	99,13	101,35	100,53	2,24	0,81	1,41
15,0	99,13	101,15	100,25	2,04	0,89	1,13
Série 4 - Caco Cozido						
2,5	99,13	101,13	100,68	2,02	0,44	1,56
5,0	99,13	101,15	100,43	2,04	0,71	1,31
7,5	99,13	101,22	100,5	2,11	0,71	1,38
10,0	99,13	101,25	100,32	2,14	0,92	1,20
12,5	99,13	101,12	100,23	2,01	0,88	1,11
15,0	99,13	101,03	100,42	1,92	0,60	1,30

Anexo 6

Análise Clorimétrica

Análise de Cor

Série 1 - Resíduo dos diluidores	L	a	b	ΔE	ΔL	Δa	Δb	Observações
----------------------------------	---	---	---	------------	------------	------------	------------	-------------

Pasta 0	76,12	5,63	15,90					
2,5%	75,36	6,19	16,57	1,15	-0,76	0,56	0,67	Mais escuro que o padrão e mais rosa, a tonalidade escura e rosa aumenta com o aumento da % de resíduo.
7,5%	74,55	6,55	15,97	1,82	-1,57	0,92	0,07	
15%	73,75	6,90	16,39	2,73	-2,37	1,27	0,49	

Série 2 - Resíduo de Tintas e Vidros	L	a	b	ΔE	ΔL	Δa	Δb	Observações
--------------------------------------	---	---	---	------------	------------	------------	------------	-------------

2,5%	76,43	4,79	16,32	0,98	0,31	-0,84	0,92	Ligeiramente mais claro que o padrão, mais verde e mais amarelo, escurece com o aumento da % de resíduo, ficando mais verde azulado.
7,5%	75,16	4,36	16,06	1,60	-0,96	-1,27	0,16	
15%	73,56	3,13	14,68	3,78	-2,56	-2,50	1,22	

Série 3 - Caco Vidrado Cozido	L	a	b	ΔE	ΔL	Δa	Δb	Observações
-------------------------------	---	---	---	------------	------------	------------	------------	-------------

2,5%	75,88	6,15	16,63	0,92	-0,24	0,52	0,73	Muito igual ao padrão, em termos de cor não se detecta qualquer influência desde resíduo independentemente da % em que se encontra.
7,5%	77,26	6,07	16,32	1,29	1,14	0,44	0,42	
15%	76,93	5,74	16,26	0,89	0,81	0,11	0,36	

Série 4 - Caco cozido	L	a	b	ΔE	ΔL	Δa	Δb	Observações
-----------------------	---	---	---	------------	------------	------------	------------	-------------

2,5%	77,23	6,16	16,74	1,48	1,11	0,53	0,84	Ligeiramente mais claro que o padrão, a cor é igual á do padrão e não se detecta qualquer influência da % de resíduo na cor.
7,5%	77,56	5,69	15,74	1,45	1,44	0,06	0,16	
15%	76,46	5,99	16,55	0,81	0,34	0,36	0,65	

Anexo 7

Ensaio de Resistência Mecânica em Cru e Cozido

Ensaio Mecânico em cru

Resumo	b (mm)	h (mm)	F (Kgf)	F (N)	R (N/mm ²) (δ)	S (N)	L (mm)
Pasta 0	100,42	8,89	22,06	216,34	3,27	172,35	80,00
Série 1 - Resíduo dos Diluidores	b (mm)	h (mm)	F (Kgf)	F (N)	R (N/mm²) (δ)	S (N)	L (mm)
2,5% - 1/2,5	100,51	9,04	23,22	227,71	3,33	181,25	80,00
5% - 1/5	100,54	9,02	21,50	210,85	3,10	167,78	80,00
7,5% - 1/7,5	100,47	8,87	23,58	231,24	3,51	184,13	80,00
10% - 1/10	100,47	8,99	24,58	241,05	3,57	191,93	80,00
12,5% - 1/12,5	100,58	9,10	21,62	212,02	3,06	168,62	80,00
15% - 1/15	100,47	8,99	24,18	237,13	3,50	188,82	80,00

Série 2 - Resíduo de Tintas e Vidros	b (mm)	h (mm)	F (Kgf)	F (N)	R (N/mm²) (δ)	S (N)	L (mm)
2,5% - 2/2,5	100,61	8,60	20,70	203,00	3,28	161,42	80,00
5% - 2/5	100,53	8,35	19,70	193,19	3,31	153,74	80,00
7,5% - 2/7,5	100,53	8,74	17,44	171,03	2,67	136,11	80,00
10% - 2/10	100,56	8,41	16,76	164,36	2,78	130,76	80,00
12,5% - 2/12,5	100,59	8,84	18,08	177,31	2,72	141,02	80,00
15% - 2/15	100,64	8,77	16,82	164,95	2,56	131,12	80,00

Série 3 - Caco Cozido Vidrado	b (mm)	h (mm)	F (Kgf)	F (N)	R (N/mm²) (δ)	S (N)	L (mm)
2,5% - 3/2,5	100,50	8,65	16,18	158,67	2,53	126,31	80,00
5% - 3/5	100,53	9,03	15,18	148,87	2,18	118,47	80,00
7,5% - 3/7,5	100,53	9,09	15,38	150,83	2,18	120,03	80,00
10% - 3/10	100,56	9,10	14,48	142,00	2,05	112,97	80,00
12,5% - 3/12,5	100,50	9,16	13,96	136,90	1,95	108,97	80,00
15% - 3/15	100,50	9,04	14,08	138,08	2,05	109,91	80,00
Série 4 - Caco Cozido	b (mm)	h (mm)	F (Kgf)	F (N)	R (N/mm²) (δ)	S (N)	L (mm)
2,5% - 4/2,5	100,51	8,69	18,32	179,66	2,84	143,00	80,00
5% - 4/5	100,47	8,74	17,74	173,97	2,72	138,53	80,00
7,5% - 4/7,5	100,49	8,80	15,24	149,46	2,31	118,98	80,00
10% - 4/10	100,52	8,61	14,30	140,24	2,26	111,61	80,00
12,5% - 4/12,5	100,51	8,93	14,10	138,28	2,07	110,06	80,00
15% - 4/15	100,47	8,92	14,70	144,16	2,17	114,79	80,00

**Ensaio Mecânico em
Cozido**

Pasta 0	b (mm)	h (mm)	F (Kgf)	F (N)	R (N/mm2) (δ)	S (N)	L (mm)
Pasta 0	100,15	8,99	135,82	1331,96	19,75	1063,94	80,00
Série 1 - Resíduo dos Diluidores	b (mm)	h (mm)	F (Kgf)	F (N)	R (N/mm2) (δ)	S (N)	L (mm)
2,5% - 1/2,5	100,16	9,07	137,40	1347,46	19,62	1076,30	80,00
5% - 1/5	100,27	8,85	131,79	1292,44	19,76	1031,18	80,00
7,5% - 1/7,5	100,18	8,94	128,76	1262,72	18,93	1008,35	80,00
10% - 1/10	100,19	8,96	129,40	1269,00	18,96	1013,26	80,00
12,5% - 1/12,5	100,13	8,89	130,91	1283,81	19,43	1025,73	80,00
15% - 1/15	100,07	9,02	141,40	1386,68	20,41	1108,53	80,00
Série 2 - Resíduo de Tintas e Vidros	b (mm)	h (mm)	F (Kgf)	F (N)	R (N/mm2) (δ)	S (N)	L (mm)
2,5% - 2/2,5	100,18	8,57	118,10	1158,18	18,75	924,75	80,00
5% - 2/5	100,13	8,51	124,54	1221,34	20,22	975,78	80,00
7,5% - 2/7,5	100,00	8,62	144,57	1417,74	22,93	1134,14	80,00
10% - 2/10	99,79	8,31	138,41	1357,36	23,64	1088,17	80,00
12,5% - 2/12,5	99,79	8,45	154,90	1519,07	25,54	1217,78	80,00
15% - 2/15	99,61	8,65	163,86	1606,94	25,92	1290,65	80,00
Série 3 - Caco Cozido Vidrado	b (mm)	h (mm)	F (Kgf)	F (N)	R (N/mm2) (δ)	S (N)	L (mm)
2,5% - 3/2,5	100,29	8,62	119,27	1169,66	18,85	933,04	80,00
5% - 3/5	100,30	9,00	121,05	1187,11	17,52	946,88	80,00
7,5% - 3/7,5	100,32	9,04	99,26	973,42	14,20	776,17	80,00
10% - 3/10	100,29	9,10	106,63	1045,70	15,12	834,12	80,00
12,5% - 3/12,5	100,26	9,04	102,84	1008,53	14,75	804,72	80,00
15% - 3/15	100,18	9,05	118,64	1163,48	17,16	929,10	80,00
Série 4 - Caco Cozido	b (mm)	h (mm)	F (Kgf)	F (N)	R (N/mm2) (δ)	S (N)	L (mm)
2,5% - 4/2,5	100,30	8,76	120,31	1179,86	18,42	941,08	80,00
5% - 4/5	100,26	8,76	118,00	1157,20	18,05	923,32	80,00
7,5% - 4/7,5	100,23	8,82	113,05	1108,66	17,05	884,87	80,00
10% - 4/10	100,20	8,52	92,40	906,15	14,99	723,44	80,00
12,5% - 4/12,5	100,18	8,83	89,47	877,43	13,47	700,52	80,00
15% - 4/15	100,19	8,90	106,69	1046,26	15,86	835,44	80,00

Anexo 8

Ensaio de Determinação do Índice de Absorção de Água

Provetes Cozidos

Pasta 0	% I.A.A
Pasta 0	20,5%
Série 1 - Resíduo dos Diluidores	% I.A.A
2,5% - 1/2,5	19,4%
5% - 1/5	18,5%
7,5% - 1/7,5	18,8%
10% - 1/10	18,9%
12,5% - 1/12,5	18,2%
15% - 1/15	18,3%
Série 2 - Resíduo de Tintas e Vidros	% I.A.A
2,5% - 2/2,5	20,4%
5% - 2/5	20,0%
7,5% - 2/7,5	20,2%
10% - 2/10	19,5%
12,5% - 2/12,5	18,9%
15% - 2/15	18,8%
Série 3 - Caco Cozido Vidrado	% I.A.A
2,5% - 3/2,5	21,9%
5% - 3/5	22,2%
7,5% - 3/7,5	22,0%
10% - 3/10	21,8%
12,5% - 3/12,5	22,0%
15% - 3/15	21,3%
Série 4 - Caco Cozido	% I.A.A
2,5% - 4/2,5	21,0%
5% - 4/5	20,5%
7,5% - 4/7,5	21,0%
10% - 4/10	20,9%
12,5% - 4/12,5	21,0%
15% - 4/15	21,5%

Anexo 9

Resultados Experimentais dos Ensaio de Determinação de Densidade Aparente em Cru e Cozido

Densidade Aparente

Pasta 0	Cozido	Cru
Pasta 0	1,659	1,938
Série 1 - Resíduo dos Diluidores	Cozido	Cru
2,5% - 1/2,5	1,726	1,967
5% - 1/5	1,717	1,849
7,5% - 1/7,5	1,632	1,922
10% - 1/10	1,693	1,933
12,5% - 1/12,5	1,681	1,922
15% - 1/15	1,632	1,897
Série 2 - Resíduo de Tintas e Vidros	Cozido	Cru
2,5% - 2/2,5	1,701	1,871
5% - 2/5	1,659	1,867
7,5% - 2/7,5	1,688	1,862
10% - 2/10	1,708	1,804
12,5% - 2/12,5	1,702	1,860
15% - 2/15	1,715	1,821
Série 3 - Caco Cozido Vidrado	Cozido	Cru
2,5% - 3/2,5	1,633	1,875
5% - 3/5	1,654	1,873
7,5% - 3/7,5	1,867	1,830
10% - 3/10	1,619	1,893
12,5% - 3/12,5	1,643	1,832
15% - 3/15	1,649	1,834
Série 4 - Caco Cozido	Cozido	Cru
2,5% - 4/2,5	1,633	1,896
5% - 4/5	1,675	1,895
7,5% - 4/7,5	1,655	1,949
10% - 4/10	1,644	1,891
12,5% - 4/12,5	1,689	1,816
15% - 4/15	1,682	1,878

Anexo 10

Coeficiente de Dilatação Térmico Linear

Coeficiente de Dilatação Térmico Linear			
Referência da Amostra	T=100°C	T=300°C	T=500°C
Pasta Mealhada sem Resíduos	6,8 *10-6/K	6,6 *10-6/K	7,4 *10-6/K
Pasta Mealhada sem Resíduos	6,5 *10-6/K	6,6 *10-6/K	7,3 *10-6/K
Pasta Mealhada sem Resíduos	6,5 *10-6/K	6,6 *10-6/K	7,3 *10-6/K
Pasta com 2,5% Resíduos Diluidores	6,6 *10-6/K	6,6 *10-6/K	7,3 *10-6/K
Pasta com 2,5% Resíduos Diluidores	6,6 *10-6/K	6,7 *10-6/K	7,4 *10-6/K
Pasta com 2,5% Resíduos Diluidores	6,4 *10-6/K	6,6 *10-6/K	7,3 *10-6/K
Pasta com 7,5% Resíduos Diluidores	7,0 *10-6/K	6,8 *10-6/K	7,5 *10-6/K
Pasta com 7,5% Resíduos Diluidores	6,8 *10-6/K	6,8 *10-6/K	7,6 *10-6/K
Pasta com 7,5% Resíduos Diluidores	6,8 *10-6/K	6,9 *10-6/K	7,6 *10-6/K
Pasta com 2,5% Resíduos Tintas+Vidros	6,0 *10-6/K	6,5 *10-6/K	7,2 *10-6/K
Pasta com 2,5% Resíduos Tintas+Vidros	6,5 *10-6/K	6,7 *10-6/K	7,4 *10-6/K
Pasta com 2,5% Resíduos Tintas+Vidros	6,8 *10-6/K	6,7 *10-6/K	7,4 *10-6/K
Pasta com 7,5% Resíduos Tintas+Vidros	6,6 *10-6/K	6,7 *10-6/K	7,3 *10-6/K
Pasta com 7,5% Resíduos Tintas+Vidros	6,1 *10-6/K	6,4 *10-6/K	7,1 *10-6/K
Pasta com 7,5% Resíduos Tintas+Vidros	6,6 *10-6/K	6,7 *10-6/K	7,3 *10-6/K
Pasta com 2,5% Caco Chacota	6,6 *10-6/K	6,6 *10-6/K	7,3 *10-6/K
Pasta com 2,5% Caco Chacota	5,8 *10-6/K	6,6 *10-6/K	7,3 *10-6/K
Pasta com 2,5% Caco Chacota	6,7 *10-6/K	6,9 *10-6/K	7,5 *10-6/K
Pasta com 7,5% Caco Chacota	7,3 *10-6/K	7,0 *10-6/K	7,7 *10-6/K
Pasta com 7,5% Caco Chacota	7,3 *10-6/K	7,0 *10-6/K	7,8 *10-6/K
Pasta com 7,5% Caco Chacota	7,3 *10-6/K	7,1 *10-6/K	7,9 *10-6/K
Pasta com 2,5% Caco Vidrado	6,6 *10-6/K	7,0 *10-6/K	7,7 *10-6/K
Pasta com 2,5% Caco Vidrado	6,5 *10-6/K	6,8 *10-6/K	7,6 *10-6/K
Pasta com 2,5% Caco Vidrado	6,4 *10-6/K	6,7 *10-6/K	7,4 *10-6/K
Pasta com 7,5% Caco Vidrado	6,8 *10-6/K	6,8 *10-6/K	7,6 *10-6/K
Pasta com 7,5% Caco Vidrado	6,5 *10-6/K	6,9 *10-6/K	7,7 *10-6/K
Pasta com 7,5% Caco Vidrado	6,8 *10-6/K	7,0 *10-6/K	7,7 *10-6/K

Anexo 11

Resultados Experimentais dos Ensaio de Determinação de Densidade

Material	Média do volume real em cm ³	Média da densidade real em g/cm ³
0	1,955	2,584
1\2,5	1,763	2,603
1\5	1,773	2,609
1\7,5	1,741	2,598
1\10	1,850	2,420
1\12,5	1,884	2,582
1\15	2,050	2,566
2\2,5	1,813	2,592
2\5	1,766	2,624
2\7,5	1,884	2,570
2\10	1,803	2,565
2\12,5	1,835	2,563
2\15	1,939	2,580
3\2,5	1,773	2,590
3\5	1,886	2,581
3\7,5	1,649	2,623
3\10	1,600	2,645
3\12,5	1,576	2,727
3\15	1,755	2,600
4\2,5	1,709	2,588
4\5	2,038	2,572
4\7,5	1,710	2,702
4\10	1,709	2,594
4\12,5	1,783	2,587
4\15	1,833	2,585

Tabela para determinação da Densidade Real pelo picnómetro de Hélio
(média de 3 medições)

Material	Weight of Material	Vc	Vr	P1	P2	Real Volume	Real Volume cm ³ (average)	Real density g/cm ³ (average)
0	5,0512	13,819	5,845	15,649	5,166	1,958	1,955	2,584
		13,819	5,845	15,651	5,165	1,952		
		13,819	5,845	15,444	5,097	1,954		
stdev							0,30%	

Material	Weight of Material	Vc	Vr	P1	P2	Real Volume	Real Volume cm3 (average)	Real density g/cm3 (average)
1/2,5	4,5899	13,819	5,845	15,763	5,145	1,756	1,763	2,603
		13,819	5,845	15,636	5,107	1,768		
		13,819	5,845	15,606	5,096	1,764		
stdev							0.61%	

Material	Weight of Material	Vc	Vr	P1	P2	Real Volume	Real Volume cm3 (average)	Real density g/cm3 (average)
1/5	4,6276	13,819	5,845	15,522	5,075	1,787	1,773	2,609
		13,819	5,845	15,507	5,064	1,765		
		13,819	5,845	15,704	5,129	1,768		
stdev							1.18%	

Material	Weight of Material	Vc	Vr	P1	P2	Real Volume	Real Volume cm3 (average)	Real density g/cm3 (average)
1/7,5	4,5232	13,819	5,845	15,757	5,140	1,746	1,741	2,598
		13,819	5,845	15,716	5,127	1,747		
		13,819	5,845	15,792	5,147	1,730		
stdev							0,93%	

Material	Weight of Material	Vc	Vr	P1	P2	Real Volume	Real Volume cm ³ (average)	Real density g/cm ³ (average)
1\10	4,47747	13,819	5,845	15,747	5,167	1,851	1,850	2,420
		13,819	5,845	15,695	5,150	1,851		
		13,819	5,845	15,867	5,206	1,849		

stdev 0,08%

Material	Weight of Material	Vc	Vr	P1	P2	Real Volume	Real Volume cm3 (average)	Real density g/cm3 (average)
1\12,5	4,8644	13,819	5,845	15,627	5,137	1,883	1,884	2,582
		13,819	5,845	15,594	5,126	1,883		
		13,819	5,845	15,564	5,117	1,886		

stdev 0,16%

Material	Weight of Material	Vc	Vr	P1	P2	Real Volume	Real Volume cm3 (average)	Real density g/cm3 (average)
1\15	5,259	13,819	5,845	15,652	5,194	2,050	2,050	2,566
		13,819	5,845	15,534	5,153	2,044		
		13,819	5,845	15,645	5,193	2,055		

stdev 0,54%

Material	Weight of Material	Vc	Vr	P1	P2	Real Volume	Real Volume cm3 (average)	Real density g/cm3 (average)
2\2,5	4,6999	13,819	5,845	15,611	5,111	1,811	1,813	2,592
		13,819	5,845	16,334	5,348	1,812		
		13,819	5,845	15,802	5,175	1,816		

stdev 0,27%

Material	Weight of Material	Vc	Vr	P1	P2	Real Volume	Real Volume cm3 (average)	Real density g/cm3 (average)
2\5	4,636	13,819	5,845	15,705	5,129	1,767	1,766	2,624
		13,819	5,845	15,600	5,095	1,768		
		13,819	5,845	15,740	5,140	1,765		

stdev 0,13%

Material	Weight of Material	Vc	Vr	P1	P2	Real Volume	Real Volume cm3 (average)	Real density g/cm3 (average)
2\7,5	4,8407	13,819	5,845	15,717	5,168	1,888	1,884	2,570
		13,819	5,845	15,225	5,005	1,884		
		13,819	5,845	15,679	5,153	1,879		

stdev 0,43%

Material	Weight of Material	Vc	Vr	P1	P2	Real Volume	Real Volume cm3 (average)	Real density g/cm3 (average)
2\10	4,6249	13,819	5,845	15,776	5,162	1,801	1,803	2,565
		13,819	5,845	15,457	5,061	1,813		
		13,819	5,845	15,630	5,113	1,796		

stdev 0,84%

Material	Weight of Material	Vc	Vr	P1	P2	Real Volume	Real Volume cm3 (average)	Real density g/cm3 (average)
2\12,5	4,703	13,819	5,845	15,590	5,113	1,842	1,835	2,563
		13,819	5,845	15,732	5,156	1,830		
		13,819	5,845	15,919	5,218	1,832		

stdev 0,65%

Material	Weight of Material	Vc	Vr	P1	P2	Real Volume	Real Volume cm3 (average)	Real density g/cm3 (average)
2\15	5,0026	13,819	5,845	15,542	5,115	1,904	1,939	2,580
		13,819	5,845	15,527	5,126	1,959		
		13,819	5,845	15,487	5,111	1,953		

stdev 3,02%

Material	Weight of Material	Vc	Vr	P1	P2	Real Volume	Real Volume cm3 (average)	Real density g/cm3 (average)
3\2,5	4,5915	13,819	5,845	16,062	5,246	1,768	1,773	2,590
		13,819	5,845	15,775	5,155	1,778		
		13,819	5,845	15,564	5,085	1,774		

stdev 0,48%

Material	Weight of Material	Vc	Vr	P1	P2	Real Volume	Real Volume cm3 (average)	Real density g/cm3 (average)
3\5	4,8671	13,819	5,845	15,690	5,159	1,888	1,886	2,581
		13,819	5,845	15,670	5,154	1,893		
		13,819	5,845	15,703	5,160	1,876		

stdev 0,85%

Material	Weight of Material	Vc	Vr	P1	P2	Real Volume	Real Volume cm3 (average)	Real density g/cm3 (average)
3\7,5	4,3264	13,819	5,845	15,887	5,156	1,654	1,649	2,623
		13,819	5,845	15,761	5,113	1,647		
		13,819	5,845	15,612	5,065	1,648		
stdev							0,40%	

Material	Weight of Material	Vc	Vr	P1	P2	Real Volume	Real Volume cm3 (average)	Real density g/cm3 (average)
3\10	4,2318	13,819	5,845	15,678	5,076	1,611	1,600	2,645
		13,819	5,845	15,651	5,059	1,581		
		13,819	5,845	15,637	5,062	1,608		
stdev							1.63%	

Material	Weight of Material	Vc	Vr	P1	P2	Real Volume	Real Volume cm3 (average)	Real density g/cm3 (average)
3\12,5	4,2967	13,819	5,845	15,596	5,040	1,577	1,576	2,727
		13,819	5,845	15,526	5,017	1,576		
		13,819	5,845	15,676	5,065	1,574		
stdev							0.15%	

Material	Weight of Material	Vc	Vr	P1	P2	Real Volume	Real Volume cm3 (average)	Real density g/cm3 (average)
3\15	4,5628	13,819	5,845	15,721	5,131	1,755	1,755	2,600
		13,819	5,845	15,754	5,144	1,763		
		13,819	5,845	15,693	5,119	1,745		
stdev							0,89%	

Material	Weight of Material	Vc	Vr	P1	P2	Real Volume	Real Volume cm3 (average)	Real density g/cm3 (average)
4\2,5	4,4225	13,819	5,845	15,635	5,090	1,710	1,709	2,588
		13,819	5,845	15,751	5,129	1,714		
		13,819	5,845	15,513	5,048	1,702		
stdev							0.63%	

Material	Weight of Material	Vc	Vr	P1	P2	Real Volume	Real Volume cm3 (average)	Real density g/cm3 (average)
4\5	5,2411	13,819	5,845	15,760	5,227	2,041	2,038	2,572
		13,819	5,845	15,595	5,171	2,036		
		13,819	5,845	15,890	5,269	2,037		
stdev							0,24%	

Material	Weight of Material	Vc	Vr	P1	P2	Real Volume	Real Volume cm3 (average)	Real density g/cm3 (average)
4\7,5	4,6196	13,819	5,845	15,701	5,111	1,708	1,710	2,702
		13,819	5,845	15,768	5,133	1,709		
		13,819	5,845	15,630	5,089	1,712		
stdev							0,21%	

Material	Weight of Material	Vc	Vr	P1	P2	Real Volume	Real Volume cm3 (average)	Real density g/cm3 (average)
4\10	4,4338	13,819	5,845	15,791	5,141	1,711	1,709	2,594
		13,819	5,845	15,790	5,139	1,705		
		13,819	5,845	15,550	5,063	1,712		
stdev							0.39%	

Material	Weight of Material	Vc	Vr	P1	P2	Real Volume	Real Volume cm3 (average)	Real density g/cm3 (average)
4\12,5	4,6133	13,819	5,845	15,564	5,087	1,781	1,783	2,587
		13,819	5,845	15,541	5,081	1,786		
		13,819	5,845	15,554	5,084	1,782		
stdev							0,29%	

Material	Weight of Material	Vc	Vr	P1	P2	Real Volume	Real Volume cm3 (average)	Real density g/cm3 (average)
4\15	4,7381	13,819	5,845	15,533	5,092	1,834	1,833	2,585
		13,819	5,845	15,666	5,134	1,828		
		13,819	5,845	15,586	5,110	1,836		
stdev							0.40%	

